Neue Untersuchungen über Polyvanadatophosphate

Inaugural - Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Heinrich Schug

aus Oberhausen/Rhld

D 188

1974

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546512_0053

Neue Untersuchungen über Polyvanadatophosphate

Inaugural - Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Heinrich Schug

aus Oberhausen/Rhld

D 188

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Gutachter: Prof. Dr. F. Preuss

2. Gutachter: Prof. Dr. J. Fuchs

Tag der mündlichen Prüfung: 23. Dezember 1974

INHALTSVERZEICHNIS

		Seite
I.	Einleitung	5
II.	Experimenteller Teil	10
A	Ausgangssubstanzen und Untersuchungsmethoden	10
	1. Darstellung der Ausgangsverbindungen	10
	2. Analysenmethoden	11
	3. Meßmethoden	12
B	Untersuchungen über die Luteoverbindungen	14
	1. Alkalifreie Verbindungen	14
	2. Alkaliverbindungen der Reihe $Me^{I}_2O \cdot V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot aq$	19
	a) Darstellung und Eigenschaften	19
	b) Kaliumverbindung	20
	c) Rubidiumverbindung	21
	d) Cäsiumverbindung	22
	e) IR - und NMR - Spektren	23
	3. Alkaliverbindungen der Reihe $Me^{I}_2O \cdot 2\,V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot aq$	25
	a) Darstellung und Eigenschaften	25
	b) Ammoniumverbindung	25
	c) Kaliumverbindung	26
	d) Rubidiumverbindung	27
	e) IR - und NMR - Spektren	28
C	Untersuchungen über die Purpureoverbindungen	31
	1. Darstellung der Verbindungen	31
	a) Natriumverbindung	31
	b) Rubidiumverbindung	34

Seite

c) Cäsiumverbindung 35

d) Tetra-n-butylammoniumverbindung 35

e) Ammoniumverbindung 36

f) Reaktion des roten Ammoniumsalzes mit RbCl 38

g) Reaktion des roten Ammoniumsalzes mit CsCl 39

2. IR - und NMR - Spektren 44

3. Molmassebestimmung der Natriumpurpureoverbindung mit der Ultrazentrifuge 47

4. Spektralphotometrische Untersuchungen 58

III. Diskussion der Ergebnisse 64

IV. Zusammenfassung 72

V. Literatur 74

1. Einleitung

Vanadin(V)oxid besitzt vorwiegend sauren Charakter und löst sich in sehr geringer Menge in Wasser zu orangefarbener Dekavanadinsäure $H_6V_{10}O_{28}$. In starken Basen ist es dagegen leichtlöslich unter Bildung von farblosen Anionen VO_4^{3-}. Beim langsamen Ansäuern von alkalischen Vanadatlösungen entstehen Polyvanadationen, deren Kondensationsgrad mit abnehmendem pH-Wert in der Lösung zunimmt, wobei als Endprodukt dieses Kondensationsvorganges hochmolekulares Vanadin(V)oxidhydrat ausflockt. Die im neutralen bis sauren Bereich vorliegenden Polyvanadationen reagieren mit zahlreichen organischen und schwachen anorganischen Nichtmetallsäuren zu gefärbten Polyvanadatkomplexen bzw. Heteropolyvanadationen. Mit Ausnahme des Dekavanadations werden alle bekannten Iso- und Heteropolyvanadationen sowie Polyvanadatkomplexe von überschüssigen OH^--Ionen augenblicklich unter Entfärbung der Lösung zu monomeren Anionen abgebaut; der alkalische Abbau des orangefarbenen Dekavanadations erfolgt dagegen nur sehr langsam. Diese Reaktion ist zum analytischen Nachweis von Dekavanadationen geeignet, was besondere Bedeutung für die Untersuchung von Heteropolyvanadatgleichgewichten besitzt, da in saurer Lösung bei der Bildung von Polyvanadatkomplexen oder Heteropolyvanadationen häufig in einer Nebenreaktion Dekavanadationen entstehen.

Unter den in der Literatur beschriebenen Heteropolyverbindungen des Vanadins(V) sind die Phosphor(V)vanadate bisher am meisten untersucht worden. Die ersten systematischen Untersuchungen dieser Verbindungen führten schon Berzelius (1), Gibbs (2,3,4) und Ditte (5) durch. In der Literatur werden zwei Reihen dieser Verbindungen unterschieden:
die phosphorarmen, roten, sog. Purpureoverbindungen, und die phosphorreichen, gelben, sog. Luteoverbindungen.
Die roten Verbindungen werden in der älteren Literatur (6,7,8) recht einmütig als 1-Phosphor-12-Vanadate beschrieben, obwohl manchmal analytische Abweichungen (9) vom P:V-Verhältnis 1:12 auftreten.

Szamatolski und Friedheim (6,7) geben als allgemeine Formel für die Purpureoverbindungen $7\,Me_2O \cdot 12\,V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot aq$ an (Me = K, NH_4). Friedheim und Michaelis (9) finden darüber hinaus Purpureophosphorvanadate des Kaliums, die ein P : V - Verhältnis von 1 : 11 und 2 : 25 besitzen. Abweichend vom Verhältnis P : V = 1 : 12 beschreiben andere Autoren noch rote Phosphorvanadate, in denen P : V - Verhältnisse von 1 : 4 (5,10,11), 1 : 8 (10,11), 1 : 10 (8), 1 : 20 (3) und 1 : 24 (10,11) angegeben werden. Russell, Salmon und Tietze (12) formulieren nach Ionenaustauscherversuchen und potentiometrischen Titrationen in Lösungen rote Heteropolyanionen $\left[H_2PV_{10}O_{30}\right]^{3-}$ und $\left[HPV_{10}O_{30}\right]^{4-}$, die in bestimmten pH-Bereichen existieren sollen. Lichtabsorptionsmessungen (13) an Lösungen, deren molare Verhältnisse $V_2O_5 : P_2O_5$ zwischen 20 : 1 und 1 : 20 variiert wurden, ergaben die Existenz einer roten, sich langsam ausbildenden Verbindung der Zusammensetzung $2\,V_2O_5 \cdot P_2O_5$, formuliert als $H\left[PO_2(VO_3)_2\right]$, und einer rasch entstehenden, farblosen Verbindung der Zusammensetzung $V_2O_5 \cdot 3\,P_2O_5$, formuliert als $H\left[V(HPO_4)_3\right]$. Nach Ansicht von Jander und Jahr (10, 11) lassen sich die Purpureophosphorvanadate nicht hinreichend durch die allgemeine Formel $7\,Me_2O \cdot 12\,V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot aq$ beschreiben. Purpureophosphorvanadate sollen vielmehr als Bausteine eine Oktovanadinsäure und Phosphorsäure enthalten; sie werden in vier Gruppen eingeteilt mit den molaren Verhältnissen Phosphorsäure : Oktovanadinsäure wie 2 : 1, 1 : 1, 2 : 3 und 1 : 3. Die Autoren stellen Salze des Kaliums, Strontiums, Ammoniums, Natriums und Bariums mit diesen Verhältnissen dar, in denen sich das P : V - Verhältnis mit der Natur des Kations ändert.

Souchais und Dubois (14), die die Versuche von Jander und Jahr wiederholten, bestätigten ihre Resultate nicht. An Stelle der oben angegebenen Salze erhalten sie nur Verbindungen der Zusammensetzung $7\,Me_2O \cdot 12\,V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot aq$ (Me = Na, K, Rb). Das Anion dieser Purpureophosphorvanadate wird als $\left[P(V_3O_9)_4\right]^{7-}$ formuliert. Die Bildung eines solchen Anions, dargestellt aus NaH_2PO_4 (markiert mit ^{32}P) und $NaVO_3$, wird mit Hilfe der Papierelektrophorese untersucht (15). Die-

selben Autoren beschreiben ferner eine Synthese der 1 - Phosphor- 12 - Vanadinsäure mit Hilfe von Ionenaustauschern (16) und die Bestimmung der Basizität dieser Heteropolysäure (17).

Russische Autoren (18) finden, daß Purpureoverbindungen in Abhängigkeit von der Kationennatur ein unterschiedliches V : P - Verhältnis besitzen. Unter anderem wird ein Phosphorvanadat synthetisiert, das ein V : P - Verhältnis von 14 : 1 besitzt und dessen Zusammensetzung mit $K_5V_{14}PO_{40} \cdot n\,H_2O$ angegeben wird.

In letzter Zeit werden Arbeiten über andere Heteropolyverbindungen des Vanadins mit einem Verhältnis Zentralatom : Ligand größer als 1 : 12 veröffentlicht (19). So synthetisierte man Komplexe der Zusammensetzung $K_7\left[Mn^{IV}V_{13}O_{38}\right] \cdot 18\,H_2O$ und $K_7\left[Ni^{IV}V_{13}O_{38}\right] \cdot 16\,H_2O$, die beide je ein Mol Wasser als Konstitutionswasser gebunden enthalten. Dem Anion sollte demnach die Formel $H_2\,(Me^{IV}V_{13}O_{39})^{7-}$ zugeschrieben werden. Es ist möglich, daß ein struktureller Zusammenhang zwischen diesen Verbindungen und den roten Phosphorvanadaten besteht.

Nach Friedheim (7) sind die beständigen, kristallisierten Luteoverbindungen, die man durch Reaktion von konzentrierter Phosphorsäure und angesäuerter Vanadatlösung erhalten kann, als Oxovanadinphosphate aufzufassen:

$P_2O_5 \cdot V_2O_5 \cdot x\,H_2O \quad \triangleq (VO_2)(H_2PO_4) \cdot aq \quad (I)$

$Me^{I}{}_2O \cdot P_2O_5 \cdot V_2O_5 \cdot y\,H_2O \triangleq Me^{I}VO_2\,(HPO_4) \cdot aq \quad (II)$

$Me^{I}{}_2O \cdot P_2O_5 \cdot 2\,V_2O_5 \cdot z H_2O \triangleq Me^{I}(VO_2)_2(PO_4) \cdot aq \quad (III)$

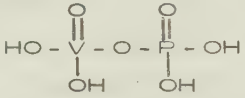
Da die Existenz eines VO_2^+ - Kations noch nicht eindeutig nachgewiesen ist, kann die Richtigkeit dieses Strukturvorschlages angezweifelt werden.

Die Verbindung $P_2O_5 \cdot V_2O_5 \cdot x\,H_2O$ wird dagegen von Rosenheim (21) als freie zweibasige Heteropolysäure $H_2\left[PO_3\,(VO_3)\right] \cdot (x-2)\,H_2O$ aufgefaßt; die Verbindung (II) wird als das saure Salz dieser Säure betrachtet. Eine hypothetische, nicht darstellbare, "2-Vanadinsäure-Phosphorsäure" $H\left[PO_2\,(VO_3)_2\right] \cdot (z-2)H_2O$ sollte demnach den Grundkörper der Reihe $Me^{I}{}_2O \cdot 2\,V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot z\,H_2O$ bilden. Die Heteropolysäuren bzw. ihre Anionen sollen sich danach vom PO_4^{3-} ableiten, in-

dem ein oder zwei der koordinativ im Phosphatanion gebundenen Sauerstoffatome durch $VO_3^{\supset}$-Gruppen ersetzt werden. Allerdings gilt heute eine Struktur mit einem V-Atom in der Oxidationsstufe +5, das nur mit 3 Sauerstoffatomen koordiniert ist, als wenig wahrscheinlich.

Jander, Jahr und Witzmann (11) konnten aus stark sauren, reichlich phosphathaltigen Lösungen, in denen nach Diffusionsmessungen ausschließlich monomere Kationen, formuliert als VO^{3+} oder VO_2^+, vorliegen, die grünlichgelbe Verbindung $V_2O_5 \cdot P_2O_5$ isolieren. Die wasserfreie Verbindung wurde als Oxovanadin(V)-phosphat, $VOPO_4$, diskutiert.

Eine Verbindung $P_2O_5 \cdot V_2O_5 \cdot 4\,H_2O$ wurde von Seifer und Tananajew (22) durch Lösen von V_2O_5 in geschmolzener Phosphorsäure dargestellt; die Autoren fassen die Verbindung als gemischte "Pyrovanadato-phosphorsäure" auf:



Verbindungen, die durch Schmelzen von $NaPO_3$ mit $NaVO_3$ erhalten werden, betrachten Ohashi und Matsumara (23) als kettenförmige Vanadatophosphate mit V-O-P-Bindungen, die ebenso wie die As-O-P-Bindungen der kettenförmigen, kondensierten Arsenatophosphate (24,25) durch Wasser leicht gespalten werden. Ladwig und Thilo (26,27) untersuchten die von Seifer und Tananajew beschriebene "Pyrovanadatophosphorsäure" erneut und stellten fest, daß es sich nicht um eine freie Säure handelt, sondern um ein eindimensional quellfähiges Hydrat mit Schichtstruktur. Dieses Hydrat besteht aus $(VPO_5)_\infty$-Schichten, zwischen denen sich molekulares, zeolithartig gebundenes Wasser befindet. Die tiefrote, 0.05 molare gesättigte Lösung von $VOPO_4 \cdot 2\,H_2O$ enthält nach ihren Untersuchungen freie Monophosphorsäure. Demnach zersetzt sich die Verbindung teilweise in wäßriger Lösung.

Durch die Untersuchungen von "Luteophosphorvanadaten", dargestellt aus organischen Lösungsmitteln, wurde von Jahr, Fuchs und Skurnia (28,29)

versucht, einen Einblick in den Bildungsmechanismus dieser gelben Verbindungsklasse zu erhalten. Die Autoren beschreiben, daß man beim Zusammengeben von Lösungen von kristallisierter Monophosphorsäure und Orthovanadinsäure-tert.-butylester in wasserfreien, organischen Lösungsmitteln gelbe, Phosphor und Vanadin enthaltende Niederschläge erhält. Diese werden aus verschiedenen Lösungsmitteln und unter Veränderung des Molverhältnisses Vanadinester: Monophosphorsäure ausgefällt. Die Reaktionsprodukte weisen in einem bestimmten Lösungsmittel stets das gleiche Molverhältnis V : P auf, wenn zwei oder mehr Mole Phosphorsäure pro Mol Orthovanadinsäure-tert.-butylester eingesetzt werden. Je wasserähnlicher das verwendete Lösungsmittel ist, um so mehr nähert sich das Verhältnis V : P dem Wert 1 : 1. Es wird eine polymere kettenförmige Struktur für diese Verbindungen angenommen, in der alternierend Vanadat- und Phosphateinheiten über Sauerstoffbrücken miteinander verknüpft sind.

Auf Grund der zahlreichen, widersprüchlichen Angaben über die Zusammensetzung und die Eigenschaften der Phosphorvanadate - vor allem der Purpureoverbindungen - wird in dieser Arbeit versucht, neue Aussagen über die Darstellung, Zusammensetzung, Konstitution und den Bildungsmechanismus dieser Verbindungen zu gewinnen.

II. Experimenteller Teil

A. Ausgangsverbindungen und Untersuchungsmethoden

1. Darstellung der Ausgangsverbindungen

Kaliummetavanadat: KVO_3:

Die Darstellung dieses Salzes erfolgt aus NH_4VO_3 und überschüssiger Kalilauge in der Siedehitze (30).

Rubidiummetavanadat $RbVO_3$:

Diese Verbindung wird nach einer Vorschrift von Gobrecht und Heinson aus Vanadin(V)-oxid V_2O_5 und Rb_2CO_3 dargestellt (31).

Cäsiummetavanadat $CsVO_3$:

Die Darstellung von $CsVO_3$ erfolgt nach Jahr und Preuss (30) durch Erhitzen einer Lösung von Dekavanadinsäure und einem Überschuß von Cäsiumkarbonat; die Lösung wird durch Zugabe von verdünnter Essigsäure auf einen pH-Wert von 8 eingestellt.

Vanadin(V)-oxid V_2O_5:

Vanadin(V)-oxid V_2O_5, das frei von Vanadinoxiden niederer Oxydationsstufen ist, wird durch vorsichtiges Erhitzen von NH_4VO_3 im Sauerstoffstrom dargestellt:

$$2\,NH_4VO_3 \longrightarrow V_2O_5 + 2\,NH_3 + H_2O$$

Das gelbbraune Pulver wird einige Male mit einigen ml konz. HNO_3 versetzt, um beim Erhitzen eventuell entstandenes V_2O_4 zu oxydieren. Die konz. HNO_3 wird dann vorsichtig unter einer Sauerstoffglocke abgeraucht.
Analyse: 99,85 99,89 99,82 % V_2O_5

2. Analysenmethoden

Zur quantitativen Bestimmung von Vanadin(V) wird die Methode von Blasius und Wittwer (32) angewendet. Nach Lösen der Substanz in verdünnter Schwefelsäure und Phosphorsäure erfolgt die Bestimmung des Vanadins durch Titration mit Eisen(II)-sulfat-Lösung unter Verwendung von Natrium - N -methyl-diphenylamin-p-sulfonat als Redoxindikator (33). Die Eisen(II)-Lösung läuft durch einen Silberreduktor zur Reduktion von eventuell vorhandenen Eisen(III)-Ionen.

Die quantitative Bestimmung von Ammonium, Kalium, Rubidium und Cäsium erfolgt mit Kalignost (34) in schwach salzsaurer Lösung bei 4 °C. Die Anwesenheit von Vanadin(V) und Phosphat stört bei dieser Bestimmung nicht.

Natrium wird flammenfotometrisch bestimmt. Die Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffbestimmungen wurden im Organisch-Chemischen Institut der F.U.Berlin gaschromatographisch durchgeführt.

Der Phosphor-Gehalt wird gravimetrisch über das $Mg(NH_4)PO_4 \cdot aq$ bestimmt. Als Fällungsmittel werden Magnesia-Lösung, verdünnte und konzentrierte Ammoniaklösung verwendet (35). Die Analysenprobe wird mit 50 ml Wasser und 1-2 ml konz. HCl in Lösung gebracht; das die Phosphorbestimmung störende Vanadin(V) wird mit einer ausreichenden Menge Citronensäure zu Vanadin(IV) reduziert. Bei den Luteoverbindungen ist für die Reduktion des Vanadins(V) bei einer Einwaage von ungefähr 250 mg Substanz eine Zugabe von 750 mg - 1 g Citronensäure ausreichend; es werden 20 ml Magnesiamixtur zugesetzt. Zur quantitativen Abscheidung des Magnesiumammoniumphosphats aus der citronensäurehaltigen Lösung läßt man den Niederschlag 1 - 2 Tage in Berührung mit der Mutterlauge stehen.

Bei den Purpureoverbindungen muß wegen des geringen Phosphorgehalts eine größere Einwaage vorgenommen werden; mindestens 1 - 1,2 g der roten Substanz wird eingewogen. Zur Reduktion des Vanadins(V) benötigt man hier 5-6 g Citronensäure; es werden 45 - 50 ml Magnesiamischung zugesetzt. Man läßt die Fällung 2 - 3 Tage stehen.

Sowohl bei den Luteo- als auch bei den Purpureoverbindungen muß der Magnesiumammoniumphosphat-Niederschlag mindestens einmal umgefällt werden; bei Anwesenheit von Kaliumionen erweist sich eine zweimalige Umfällung als notwendig, da Kaliumionen Ammoniumionen teilweise im Niederschlag ersetzen. Bei jeder Umfällung setzt man erneut 1 ml Magnesiamixtur zu. Der $Mg(NH_4)PO_4 \cdot aq$ - Niederschlag wird zum $Mg_2P_2O_7$ verglüht. Der Fehler von Testbestimmungen in Gegenwart vergleichbarer Mengen Vanadin(V) beträgt $\pm$ 0,7%.

Zur Ermittlung des Wassergehaltes der dargestellten Verbindungen werden die Mittelwerte der entsprechenden Analysendaten berechnet und auf die Oxide umgerechnet. Aus der Differenz der Summe von basischem und saurem Oxid zu 100% ergibt sich der Gehalt an Wasser.

3. Meßmethoden

Die IR - Absorptionsspektren wurden mit den Beckman-Spektralphotometern IR 7, IR 11 und IR 12 aufgenommen. Die Substanzen gelangen als KBr- bzw. als CsBr-Preßlinge oder in einer Nujol-Aufschlämmung zur Untersuchung. Bei der Tabellierung der IR-Banden werden folgende Abkürzungen verwendet: st $\hat{=}$ stark, m $\hat{=}$ mittel, schw $\hat{=}$ schwach, Sch $\hat{=}$ Schulter, Nuj $\hat{=}$ Banden des Nujols

Die spektralphotometrischen Messungen werden bei Raumtemperatur mit dem registrierenden Spektralphotometer "Beckman DK 1" und dem Photometer Eppendorf ausgeführt. Zur Anwendung gelangt die Methode der molaren Verhältnisse.

Die Protonenresonanzspektren werden mit einem 60 MHz-Breitlinienspektrometer der Firma Varian (VARIAN WL 112 NMR-Spektrometer mit Festfrequenz MC/S 60 MHz) aufgenommen.

Mit Hilfe der Protonen-Breitlinien-Kernresonanz ist es auf Grund der Linienform der ersten Ableitung der Protonenabsorptionskurve und der Größe des sogenannten zweiten Momentes $\Delta\overline{H}^2$ möglich, zwischen Protonen, die in Kristallwassermolekülen, in Hydroxidgruppen (OH) und in

Oxoniumionen (H_3O^+) gebunden sind, zu unterscheiden. Van Vleck (36) entwickelte eine Theorie der Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen Kernen, die bestimmte Parameter der Resonanzlinie mit den Abständen der magnetischen Kerne im Festkörper in Beziehung setzt. Besonders wichtig ist das sog. 2.Moment. Nach van Vleck ist der Wert des 2.Momentes der Resonanzkurve um so größer, je kleiner der Abstand zweier benachbarter Kerne, d.h., je stärker deren Dipol-Dipol-Wechselwirkung ist. Man kann berechnen, daß die Resonanzkurve eines Festkörpers, in dem Protonen ausschließlich in Kristallwassermolekeln vorliegen, ein 2.Moment aufweisen muß, das größer als 17 $Gauss^2$ ist. Im Falle eines Festkörpers, der Protonen ausschließlich in Form von Hydroxidgruppen enthält, ergibt sich für das 2.Moment ein Wert, der wesentlich kleiner ist als 17 $Gauss^2$ und etwa zwischen 2-11 $Gauss^2$ liegt. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kristallwasser und Hydroxidgruppen hängt der Wert des 2.Momentes stark vom Zahlenverhältnis zwischen Kristallwasser- und Hydroxidprotonen ab (37). Voraussetzung für die Gültigkeit der van Vleck'schen Vorstellung ist das Vorliegen eines starren Kristallgitters, weil im Kristall keine starken Atomschwingungen oder Rotationen von Molekülgruppen auftreten dürfen. Die Kernresonanzuntersuchungen an Festkörpern werden bei so tiefen Temperaturen durchgeführt, daß Linienform und 2.Moment keine Funktion der Temperatur mehr sind; bei Wassermolekeln ist dies bei ca. 90 °K, der Temperatur flüssigen Stickstoffs, der Fall.

Für die Molmassebestimmung der Natriumpurpureoverbindung wird eine analytische Ultrazentrifuge Modell E der Fa. Beckman Instruments benutzt. Als optische Systeme stehen Standard-Schlierenoptik und Standard-Absorptionsoptik, die zusätzlich mit einem elektronischen Scanner ausgerüstet ist, zur Verfügung.

B Untersuchungen über die Luteoverbindungen

1. Alkalifreie Verbindungen

Eine Methode zur Darstellung des alkalifreien Luteophosphorvanadats $V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 4\,H_2O$ ist die Umsetzung von V_2O_5 mit konzentrierter Phosphorsäure (27). Hierzu erhitzt man 12 g V_2O_5 (frei von Vanadin(IV)) mit 112 g 85%iger Phosphorsäure und 290 ml Wasser 16 Stunden am Rückfluß. Nach dem Abkühlen werden die ausgefallenen gelben Blättchen auf einer G4-Glasfritte abgesaugt, dreimal mit Wasser gewaschen und lufttrocken gesaugt. Das Produkt wird dann auf einer Tonplatte 3 Tage getrocknet. Ausbeute: 75% der Theorie

Analyse:

gefunden:	% V_2O_5	% P_2O_5	% H_2O
	45,81	35,93	18,26

Die Verbindung hat die Zusammensetzung:

$V_2O_5 : P_2O_5 : H_2O = 1 : 1{,}01 : 4{,}03$

Berechnet werden für $V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 4\,H_2O$ (Molmasse: 395,92) folgende Werte:

% V_2O_5	% P_2O_5	% H_2O
45,95	35,86	18,20

Die Substanz ist in Wasser bei längerem Stehen mit tiefroter Farbe löslich. Sie läßt sich relativ leicht im evakuierten Exsikkator über P_2O_5 innerhalb von 10 - 14 Tagen vollkommen zu einer Verbindung $V_2O_5 \cdot P_2O_5$ entwässern, ohne dabei die gelbe Farbe und ihre Blättchenstruktur zu ändern.

Analyse:

gefunden:	% V_2O_5	% P_2O_5
	55,55	44,00

Berechnet werden für $V_2O_5 \cdot P_2O_5$ (Molmasse: 323,85) folgende Werte:

% V_2O_5	% P_2O_5
56,17	43,83

Nach längerem Trocknen an der Luft nimmt das Produkt dagegen eine grünlich-gelbe Farbe an, die durch teilweise Reduktion zu Vanadin(IV) hervorgerufen wird.

Eine gelbe Verbindung der gleichen Zusammensetzung kann man auch auf anderem Wege erhalten (10,11). Zu 50 ml einer 0,75 molaren Lösung von $NaVO_3$ werden 375 ml einer 1 molaren Lösung von NaH_2PO_4 und 24,4 ml 13,8 n HNO_3 gegeben. Das Molverhältnis $P_2O_5 : V_2O_5$ beträgt 10 : 1. Nach 2-3 Wochen kristallisiert aus dieser orangeroten Lösung ein aus gelben Blättchen bestehendes Produkt aus, das bei langem Stehen eine grünliche Farbe annimmt. Es wird abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen (Waschwasser färbt sich rot) und nach dem Abpressen auf einer Tonkachel an der Luft getrocknet. Ausbeute ca. 50% der Theorie, bezogen auf das eingesetzte $NaVO_3$.

Analyse:

gefunden:	% V_2O_5	% P_2O_5	% H_2O
	45,56	35,97	18,47

Die Verbindung hat die Zusammensetzung:

$V_2O_5 : P_2O_5 : H_2O = 1 : 1,01 : 4,1$

Das auf diesem Wege erhaltene Produkt ist mit der aus Vanadin(V)-oxid und konzentrierter Phosphorsäure dargestellten Verbindung $V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 4\,H_2O$ identisch, was auch ein Vergleich der IR- und NMR-Spektren bestätigt. Die Angabe in der Literatur (10,11), daß ein wasser- und alkalifreies Produkt $V_2O_5 \cdot P_2O_5$ direkt aus wäßrigem Medium bei Zimmertemperatur ausfällt, kann nicht bestätigt werden. Andererseits läßt sich dieses aus $NaVO_3$ dargestellte Produkt über P_2O_5 im Vakuum ebenfalls praktisch vollkommen entwässern.

Die IR-Spektren (Abb. 1 und 2) können nicht als KBr-Preßlinge aufgenommen werden, da sich die Substanzen beim Mörsern mit KBr zersetzen. Deshalb werden die Aufnahmen in Nujol-Aufschlämmungen vorgenommen.

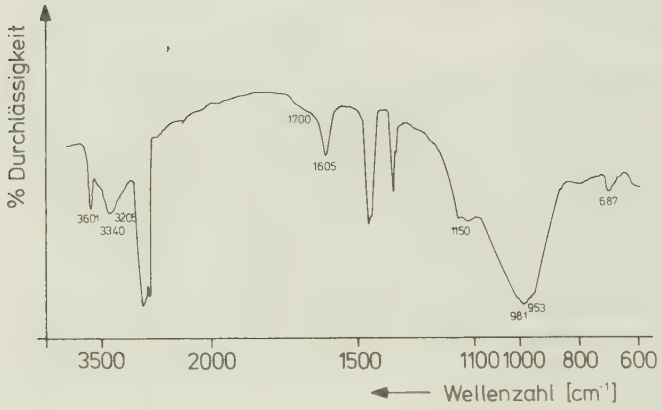


Abb. 1 : IR - Spektrum von $V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 4\,H_2O$
(dargestellt aus V_2O_5 und H_3PO_4)

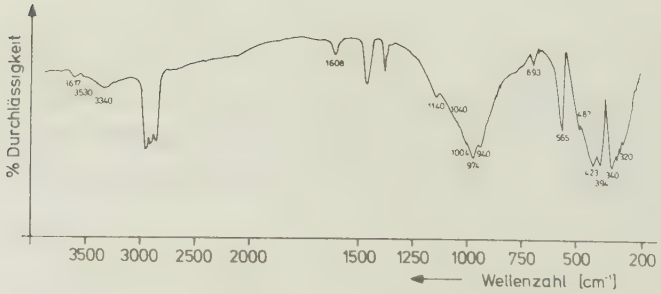


Abb. 2 : IR - Spektrum von $V_2O_5 \cdot P_2O_5$
(dargestellt aus V_2O_5 und H_3PO_4, über P_2O_5 im Vakuum entwässert)

Tabelle 1: IR-Banden (4000 - 200 cm^{-1})

$V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 4\,H_2O$	$V_2O_5 \cdot P_2O_5$
(cm^{-1})	(cm^{-1})
3601 st	3617 schw
3518 m	3530 schw
3340 st	3340 m
(2950 Nuj.)	(2952 Nuj.)
	(2904 Nuj.)
(2882 Nuj.)	(2880 Nuj.)
1605 st	1608 m
(1466 Nuj.)	(1465 Nuj.)
(1381 Nuj.)	(1381 Nuj.)
1150 m	1140 m
	1004 Sch
981 st, breit	974 st
953 m	940 m
775 m, breit	
687 st	693 st
620 m	
560 st	565 st
	487 m
	423 st
391 st, breit	394 st
340 Sch	340 st
319 st	320 st
250 schw	253 m

Das IR-Spektrum der aus V_2O_5 und H_3PO_4 dargestellten Verbindung $V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 4\,H_2O$ (Abb.1) ist vollkommen identisch mit dem IR-Spektrum der aus $NaVO_3$ dargestellten Verbindung. Aus diesem Grunde wird auf die Abbildung dieses Spektrums verzichtet. Das IR-Spektrum der wasserfreien Verbindung $V_2O_5 \cdot P_2O_5$ (Abb.2) zeigt mit Ausnahme der fehlenden, bzw. nur sehr schwach ausgebildeten Wasserbanden die gleichen IR-Absorptionen wie die wasserhaltige Verbindung.

Da das IR-Spektrum nicht mit Sicherheit Rückschlüsse auf den Bindungszustand des Wassers in der Verbindung $V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 4\,H_2O$ zuläßt, wird zur Untersuchung dieser Frage die Protonen-Breitlinien-Kernresonanz herangezogen. In Abb.3 ist das bei 90 °K erhaltene Resonanzsignal der

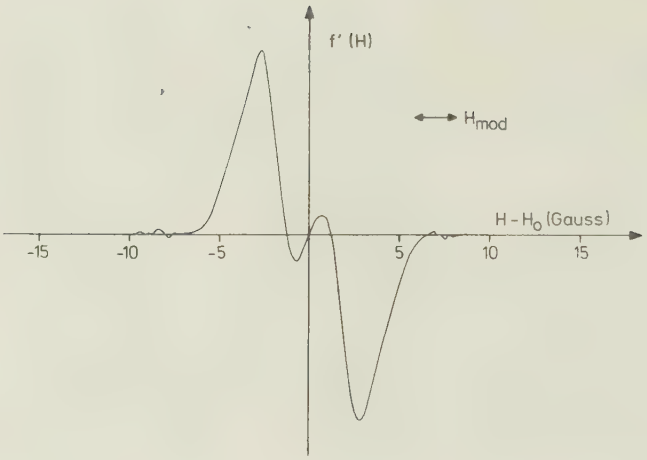


Abb. 3 : Erste Ableitung der Protonenresonanzabsorptionskurve bei 90°K von $V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 4\,H_2O$ (dargestellt aus V_2O_5 und H_3PO_4)

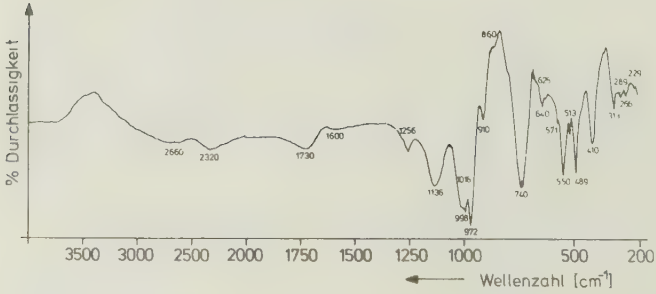


Abb. 4 : IR - Spektrum von $Rb_2O \cdot V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot H_2O$ (aufgenommen als CsBr-Preßling)

Verbindung $V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 4\,H_2O$ (dargestellt aus V_2O_5 und H_3PO_4) abgebildet. Die Linienform des Resonanzsignals und der verhältnismäßig große Wert von $\Delta\bar{H}^2$ lassen keinen Zweifel daran, daß in dieser Verbindung nur Kristallwassermolekel vorliegen, d.h. es liegt keine Heteropolysäure vor.

Die Kernresonanzspektren der Verbindung $V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 4\,H_2O$, dargestellt aus V_2O_5 bzw. $NaVO_3$, sind identisch und ergeben folgende Werte für das 2.Moment:

$\Delta\bar{H}^2 = 27{,}3\ \text{Gauss}^2$ (aus V_2O_5 dargestelltes Produkt)

$\Delta\bar{H}^2 = 27{,}6\ \text{Gauss}^2$ (aus $NaVO_3$ dargestelltes Produkt)

2. Alkaliverbindungen der Reihe $Me^{I}_2O \cdot V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot aq$

a) Darstellung und Eigenschaften

Die in der Literatur beschriebenen Methoden zur präparativen Darstellung der bisher nur bekannten Ammoniumverbindung $(NH_4)_2O \cdot V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot aq$ sind sehr allgemein gehalten (3,6,7,11). Die Darstellung geht allgemein von salpetersauren Ammoniummetavanadatlösungen aus, denen vor dem Ansäuern Ammoniumdihydrogenphosphat zugesetzt wird, ohne daß genaue Mengenverhältnisse angegeben werden. Die Nacharbeitung dieser Vorschriften (3,6,7) erbrachte nur ein unreines Produkt.

Ein neuer Weg zur Darstellung der Luteoverbindungen der Reihe $Me^{I}_2O \cdot V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot aq$ geht von V_2O_5 aus, das mit überschüssiger Alkalidihydrogenphosphatlösung in der Hitze umgesetzt wird. Hierbei entstehen dunkelrot bis orangegelb gefärbte Lösungen, aus denen z.T. nach sehr kurzer Zeit die gelben Verbindungen mit der Zusammensetzung $Me^{I}_2O \cdot V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot H_2O$ ausfallen. Die Mutterlaugen (pH 4-5) sind schwach gelblich bis farblos und enthalten keine oder nur sehr geringe Mengen Dekavanadat. Die dargestellten Verbindungen sind in Wasser nur wenig löslich mit orangeroter Farbe unter gleichzeitiger Zersetzung; in Gegenwart von OH^- gehen sie dagegen farblos in Lösung.

Eine gelbe Na-Verbindung kann nach diesem Verfahren nicht erhalten werden. Zwar reagiert das eingesetzte Natriumdihydrogenphosphat mit dem Vanadin(V)-oxid zu einer tiefroten Lösung; aus dieser Lösung scheidet sich aber nicht die gelbe Na-Verbindung ab. Durch Zusatz von organischen Fällungsmitteln ist es möglich, gelbe Fällungsprodukte zu erhalten, die jedoch keine reproduzierbare Zusammensetzung besitzen. Bei Verwendung von Aceton bildet sich außerdem ein dunkelrotes Öl, das nicht kristallisiert werden konnte.

b) Kaliumverbindung

54,4 g KH_2PO_4 (0,4 Mole) werden in 300 ml Wasser gelöst und anschliessend werden in der Siedehitze unter Rühren 3,64 g V_2O_5 p.a. (0,02 Mole) zugegeben. Es wird solange gerührt, bis das eingesetzte V_2O_5 praktisch vollständig gelöst ist. Die orangefarbene Lösung wird durch eine G4-Glasfritte gesaugt und nochmals 30 Minuten in der Hitze gerührt, wobei aus der anfänglich roten Lösung ein gelber Niederschlag ausfällt. Es wird 6 Stunden stehen gelassen und dann abgesaugt. Es wird sehr vorsichtig mit einigen ml kalten Wassers gewaschen und über Blaugel getrocknet. Das Waschen des gelben Niederschlages muß sehr vorsichtig durchgeführt werden, da die gelbe Kaliumverbindung außerordentlich leicht hydrolytisch zersetzt wird.

Analyse:

gefunden:	% V_2O_5	% P_2O_5	% K_2O	% H_2O
	41,59	32,26	21,59	4,56

Die Verbindung hat die Zusammensetzung:

$V_2O_5 : P_2O_5 : K_2O : H_2O = 1 : 0,99 : 1 : 1,10$

Berechnet werden für $K_2O \cdot V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot H_2O$ (Molmasse 436,066) folgende Werte:

% V_2O_5	% P_2O_5	% K_2O	% H_2O
41,72	32,56	21,60	4,12

Die Verbindung ist in kaltem Wasser unter Zersetzung etwas löslich. Die Ausbeute, bezogen auf das eingesetzte V_2O_5, beträgt über 80 % der Theorie.

c) Rubidiumverbindung

Zur Darstellung einer RbH_2PO_4-Lösung werden 11,549 g Rb_2CO_3 (0,05 Mole) in 85 ml H_2O gelöst und unter Rühren werden 15,39 ml 6,5 m H_3PO_4 (0,1 Mol) zugetropft und langsam erhitzt. Wenn die CO_2-Entwicklung aufhört, werden in der Hitze und unter Rühren 9o9,5 mg V_2O_5 (0,005 Mole) zugesetzt. Nach 20 - 30 Sekunden reagiert das V_2O_5 mit dem primären Rubidiumphosphat unter vollständiger Auflösung und es beginnt sich aus der Lösung ein gelber Niederschlag abzuscheiden. Dann wird die Lösung sofort durch eine G4-Glasfritte filtriert, der Niederschlag auf der Glasfritte wird verworfen. Die filtrierte Lösung nimmt eine rötlich-gelbe Farbe an, sie wird noch eine halbe Stunde unter Rühren erhitzt, wobei sich schnell ein gelber Niederschlag ausscheidet. Es wird über Nacht stehen gelassen. Der Niederschlag wird abgesaugt, vorsichtig (!) mit wenig kaltem Wasser gewaschen und über Blaugel getrocknet.

Analyse:

gefunden:	% V_2O_5	% P_2O_5	% Rb_2O	% H_2O
	34,10	26,92	35,65	3,33

Die Verbindung hat die Zusammensetzung:

$V_2O_5 : P_2O_5 : Rb_2O : H_2O = 1 : 1,01 : 1,02 : 0,99$

Berechnet werden für $Rb_2O \cdot V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot H_2O$ (Molmasse 528,826) folgende Werte:

% V_2O_5	% P_2O_5	% Rb_2O	% H_2O
34,40	26,85	35,36	3,39

Die Substanz ist in Wasser etwas unter Zersetzung löslich. Die Ausbeute beträgt -bezogen auf eingesetztes V_2O_5 - 55% der Theorie.

d) Cäsiumverbindung

Zur Darstellung einer CsH_2PO_4- Lösung werden 16,292 g Cs_2CO_3 (0,05 Mole) in 125 ml H_2O gelöst und in diese Lösung werden 15,39 ml 6,5 m H_3PO_4 (0,1 Mol) getropft. Es wird gerührt und bis zur Siedetemperatur erhitzt. Nachdem das Kohlendioxid entwichen ist, werden 909,5 mg (0,05 Mole) V_2O_5 in der Siedehitze zugegeben und weiter gerührt. Das Vanadinpentoxid reagiert nicht vollständig; bei der Reaktion nimmt die Lösung eine gelbe Farbe an. Nach ungefähr einer Minute wird durch eine G4-Glasfritte vom V_2O_5, das nicht reagiert hat, und vom bereits ausgefallenen gelben Reaktionsprodukt abgenutscht. Der Rückstand wird verworfen. Das Filtrat wird weitere 10 Minuten erhitzt und gerührt, wobei die gelbe Cäsiumverbindung ausfällt. Es wird über Nach stehen gelassen, dann abfiltriert und mehrere Male mit einigen ml kalten Wassers gewaschen. Die gelbe Verbindung wird auf einer Tonplatte abgepreßt und über Blaugel getrocknet.

Analyse:

gefunden:	% V_2O_5	% P_2O_5	% Cs_2O	% H_2O
	29,01	22,80	45,51	2,68

Die Verbindung hat die Zusammensetzung:

$V_2O_5 : P_2O_5 : Cs_2O : H_2O = 1 : 1,01 : 1,01 : 0,93$

Berechnet wird für $Cs_2O \cdot V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot H_2O$ (Molmasse 623,686):

% V_2O_5	% P_2O_5	% Cs_2O	% H_2O
29,17	22,75	45,19	2,89

Die gelbe Verbindung ist in kaltem Wasser nur schwer und unter Zersetzung löslich. Die Ausbeute beträgt ungefähr 45 % der Theorie, bezogen auf eingesetztes V_2O_5.

e) IR - und NMR - Spektren

Die IR - Spektren werden mit dem Beckman Spektralphotometer IR 12 aufgenommen. Die Aufnahmen erfolgen mit CsBr-Preßlingen im Meßbereich 4000 - 200 cm^{-1}.

Die IR-Spektren der dargestellten Salze sind bis auf kleinere Abweichungen der Cäsiumverbindung identisch. In Tabelle 2 sind die IR-Banden zusammengestellt.

Tabelle 2: IR-Banden (4000 - 200 cm^{-1})

$K_2O \cdot V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot H_2O$	$Rb_2O \cdot V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot H_2O$	$Cs_2O \cdot V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot H_2O$
(cm^{-1})	(cm^{-1})	(cm^{-1})
3540 schw		
2660 schw, breit	2660 schw, breit	2610 breit
2340 m, breit	2320 m, breit	2320 m, breit
1720 m	1730 m	1725 m
1633 schw	1600 schw, breit	1610 schw
1270 st		
1263 st	1256 st	1250 st
1130 st	1136 st	1140 st
1015 st	1016 st	1024 st
1000 st	998 st	1011 st
971 st	972 st	978 st
915 st	910 st	910 st
850 m	860 m	860 m
818 Sch	817 Sch	810 Sch
742 st	740 st	711 st
640 st	640 st	640 st
620 m	625 m	614 m
574 Sch	571 Sch	584 Sch
552 st	550 st	551 st
518 st	513 st	510 m
491 st	489 st	463 st
412 st	410 st	424 st
313 st	313 st	317 st
290 st	289 st	277 m
269 st	266 st	

Zur Untersuchung des Bindungszustandes des Wassers in den Verbindungen $Me^{I}_2O \cdot V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot H_2O$ werden Protonen-Breitlinien-NMR-Messungen bei 90 °K durchgeführt. Es werden für $\Delta\overline{H}^2$ folgende Werte gefunden:

$\Delta\overline{H}^2 = 1,1\ \text{Gauss}^2$ für $K_2O \cdot V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot H_2O$

$\Delta\overline{H}^2 = 1,4\ \text{Gauss}^2$ für $Rb_2O \cdot V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot H_2O$

$\Delta\overline{H}^2 = 0,94\ \text{Gauss}^2$ für $Cs_2O \cdot V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot H_2O$

Die Linienform des Resonanzsignals und die sehr kleinen $\Delta\overline{H}^2$-Werte zeigen eindeutig, daß in diesen Verbindungen das Wasser ausschließlich als Strukturwasser (OH-Gruppen) vorliegt.

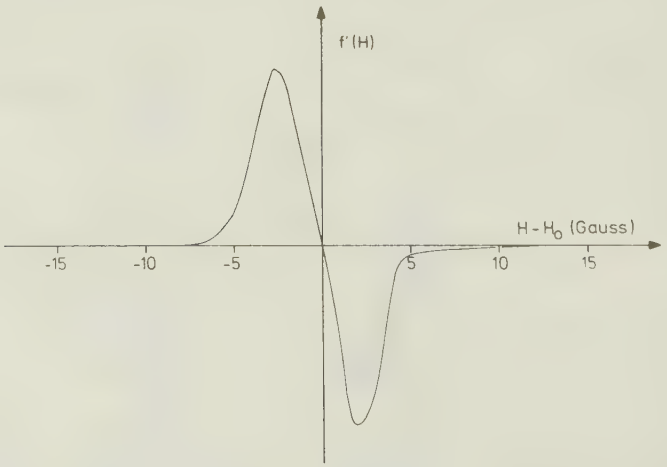


Abb. 5: Erste Ableitung der Protonenresonanzabsorptionskurve bei 90 °K von $Cs_2O \cdot V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot H_2O$

3. Alkaliverbindungen der Reihe $Me^{I}_2O \cdot 2\,V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot aq$

a) Darstellung und Eigenschaften

Die Ammonium- und Kaliumverbindungen dieser Reihe sind in der Literatur beschrieben (3,6,7,18,21) und durch Umsetzung von Metavanadatlösungen des Kaliums oder Ammoniums mit verdünnter Phosphorsäure dargestellt worden. Ein weiteres in der Literatur beschriebenes Darstellungsverfahren geht von Dihydrogenphosphatlösungen, Schwefelsäure und den entsprechenden Metavanadatlösungen aus. Zur Untersuchung des Bindungszustandes des Wassers in diesen Verbindungen werden die bereits bekannten Salze nochmals reproduziert; erstmals wird die Rubidiumverbindung dargestellt. Die Verbindungen werden von Wasser, besonders in der Wärme, unter Bildung orangeroter Lösungen zersetzt; in Gegenwart von OH^- gehen sie farblos in Lösung. Bei Trocknung der Kalium- und Rubidiumverbindungen über P_2O_5 im Vakuum wird das gesamte Wasser leicht abgegeben.

Es wurde außerdem versucht, die gelben Natrium- und Cäsiumverbindungen dieser Reihe darzustellen. Bei der Reaktion des Natriummetavanadats mit 85 %iger Phosphorsäure bildet sich zwar sofort in der Hitze eine rote Lösung, ohne daß es aber zu einer Ausfällung kommt. Cäsiummetavanadat reagiert mit konz. Phosphorsäure zu einer orangefarbenen Substanz, wobei sich am Anfang wieder eine tiefrote Lösung gebildet hatte. Es gelingt aber nicht - trotz Variation der Konzentrationsverhältnisse - eine Substanz mit reproduzierbaren Analysenwerten darzustellen.

b) Ammoniumverbindung

5,85 g NH_4VO_3 (0,05 Mole) werden in 115 ml H_2O in der Siedehitze gelöst und unter Rühren werden 4,025 ml 85 %iger H_3PO_4 der Dichte 1,71 g/cm^3 ($\triangleq$ 5,85 g bzw. 0,06 Mole H_3PO_4) zugetropft. Aus der Lösung, die sich tiefrot färbt, scheidet sich bei weiterem Erhitzen und Rühren eine gelbe Substanz ab, wobei solange gerührt und erhitzt wird, bis die rote Farbe vollkommen nach gelb umgeschlagen ist. Der pH-Wert

der Lösung beträgt 2-3. Man läßt über Nacht stehen, saugt das gelbe Reaktionsprodukt mit einer G4-Glasfritte ab und wäscht vorsichtig zweimal mit jeweils 10 ml verdünnter H_3PO_4 (pH 4-5). Anschließend wird die Substanz auf einer Tonplatte abgepreßt und über Blaugel aufbewahrt. Ausbeute: 50 % der Theorie, bezogen auf eingesetztes NH_4VO_3.

Analyse:

gefunden:	% V_2O_5	% $(NH_4)_2O$	% P_2O_5	% H_2O
	57,57	8,20	22,45	11,78

Die Verbindung hat die Zusammensetzung:

$(NH_4)_2O : V_2O_5 : P_2O_5 : H_2O = 0,99 : 2 : 1 : 4,13$

Berechnet wird für $(NH_4)_2O \cdot 2\,V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 4\,H_2O$ (Molmasse 629,89):

% V_2O_5	% $(NH_4)_2O$	% P_2O_5	% H_2O
57,75	8,27	22,54	11,44

Das Produkt ist in kaltem Wasser nur schwer und unter Zersetzung löslich. Die wäßrige Lösung ist gelborange gefärbt; bei Erwärmung tritt eine rötliche Färbung auf.

c) Kaliumverbindung

6,90 g (0,05 Mole) KVO_3 werden in 120 ml heißen Wassers gelöst und unter Rühren werden 3,22 ml 85 %iger H_3PO_4 in der Siedehitze zugetropft. Die Lösung färbt sich sofort tiefrot. Nach weiterem Rühren und Erhitzen beginnt nach kurzer Zeit ein gelber Niederschlag auszufallen. Nach ungefähr 30 Minuten ist die rote Farbe der Lösung nach gelb umgeschlagen, und das gelbe Reaktionsprodukt ist ausgefallen. Der pH-Wert der überstehenden Lösung beträgt 4-5. Nach 12stündigem Stehen wird abfiltriert. Es wird zweimal mit je 10 ml verdünnter Phosphorsäure (pH 4-5) vorsichtig gewaschen und anschließend trocken gesaugt. Nach dem Abpressen auf einer Tonplatte wird das gelbe Produkt über Blaugel getrocknet.

Analyse:

gefunden:	$\%V_2O_5$	$\%P_2O_5$	$\%K_2O$	$\%H_2O$
	51,07	20,21	13,37	15,35

Die Verbindung hat die Zusammensetzung:

$K_2O : V_2O_5 : P_2O_5 : H_2O = 1,01 : 2 : 1,01 : 6,06$

Berechnet wird für $K_2O \cdot 2\,V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 6\,H_2O$ (Molmasse 708,05):

$\%V_2O_5$	$\%P_2O_5$	$\%K_2O$	$\%H_2O$
51,38	20,05	13,30	15,27

Die Kaliumverbindung zeigt in kaltem Wasser nur eine geringe Löslichkeit, wobei nach längerem Stehen - in der Wärme schon nach wenigen Minuten - ein Farbumschlag nach rot erfolgt. Bei Trocknung der Substanz über P_2O_5 i.V. wird das gesamte Wasser abgegeben, ohne daß eine Zersetzung zu beobachten ist.

Analyse:

gefunden:	$\%V_2O_5$	$\%P_2O_5$	$\%K_2O$
	60,32	23,82	15,75

Berechnet wird für $K_2O \cdot 2\,V_2O_5 \cdot P_2O_5$ (Molmasse 599,95):

$\%V_2O_5$	$\%P_2O_5$	$\%K_2O$
60,64	23,66	15,70

d) Rubidiumverbindung

9,222 g (0,05 Mole) $RbVO_3$ werden in 115 ml H_2O in der Siedehitze gelöst. Unter Rühren werden in der Siedehitze 3,22 ml 85 %iger H_3PO_4 ($\hat{=}$ 4,68 g H_3PO_4) zugetropft. Die Lösung verfärbt sich tiefrot. Man erhitzt und rührt noch weitere 30 Minuten, wobei sich allmählich ein gelbes Produkt abzuscheiden beginnt. Es wird solange erhitzt, bis die rote Farbe vollkommen nach gelb umgeschlagen ist. Der pH-Wert der Lösung beträgt 4-5. Man läßt über Nacht stehen, saugt mit einer G4-Glasfritte ab

und wäscht zweimal vorsichtig mit je 10 ml verdünnter H_3PO_4 (pH 4-5). Die gelbe Verbindung wird auf einer Tonplatte abgepreßt und über Blaugel getrocknet. Ausbeute: 50 % der Theorie, bezogen auf das eingesetzte Rubidiummetavanadat.

Analyse:

gefunden:	% V_2O_5	% P_2O_5	% Rb_2O	% H_2O
	45,34	17,87	23,62	13,17

Die Verbindung hat die Zusammensetzung:

$Rb_2O : V_2O_5 : P_2O_5 : H_2O = 1,01 : 2 : 1,01 : 5,87$

Berechnet wird für $Rb_2O \cdot 2\,V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 6\,H_2O$ (Molmasse 800,81):

% V_2O_5	% P_2O_5	% Rb_2O	% H_2O
45,43	17,73	23,35	13,49

Die wäßrige Lösung des Rubidiumsalzes verfärbt sich bei längerem Stehen orangerot. Die Löslichkeit der Substanz in kaltem Wasser ist gering. Bei Trocknung über P_2O_5 i.V. gelingt es, die Verbindung vollkommen zu entwässern.

Analyse:

gefunden:	% V_2O_5	% P_2O_5	% Rb_2O
	52,48	20,60	27,20

Berechnet wird für $Rb_2O \cdot 2\,V_2O_5 \cdot P_2O_5$ (Molmasse 692,71):

% V_2O_5	% P_2O_5	% Rb_2O
52,52	20,49	26,99

e) IR - und NMR - Spektren

Die IR-Spektren der verschiedenen Verbindungen (Tabelle 3) sind - bis auf die N-H-Banden der Ammoniumverbindung - nahezu identisch. Bei Vergleich der IR-Spektren der wasserhaltigen und der wasserfreien Substanzen stimmen alle Banden bis auf den Bereich der H_2O-Banden überein.

Tabelle 3: IR - Banden (4000 - 200 cm^{-1})

$K_2O \cdot 2\,V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 6\,H_2O$	$Rb_2O \cdot 2\,V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 6\,H_2O$	$(NH_4)_2O \cdot 2\,V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 4\,H_2O$
(cm^{-1})	(cm^{-1})	(cm^{-1})
3540 st	3540 st	3533 st
3502 st	3520 st	
3208 st	3235 st	3180 m, breit
		2362 st
1655 Sch	1660 Sch	1651 Sch
1630 st	1623 st	1624 st
1550 m	1533 m	
1093 st	1100 st	1080 st
1020 st	1023 st	1017 st
990 st	994 st	984 st
968 st	976 st	963 st
		910 m
891 st	889 st	882 st
818 st	819 st	815 st
781 st	783 st	785 st
640 st	636 st	635 st
608 st	605 st	606 st
593 st	591 Sch	593 st
490 st	489 st	475 st
458 st	458 st	453 st
415 st	418 st	
349 st	343 st	
332 st	329 st	
290 st	291 st	
272 st	273 st	

(Das Spektrum der Ammoniumverbindung ist nicht so gut ausgeschrieben, da sich die Substanz beim Pressen etwas zersetzte.)

NMR - Spektren

Die Auswertung der Breitlinien-NMR- Messungen erbringt folgende Werte für die 2.Momente:

$\Delta\overline{H}^2 = 41,5\ \text{Gauss}^2$ für $K_2O \cdot 2\,V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 6\,H_2O$

$\Delta\overline{H}^2 = 34,9\ \text{Gauss}^2$ für $Rb_2O \cdot 2\,V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 6\,H_2O$

Die hohen Werte des 2.Momentes und die Linienform des Resonanzsignals beweisen, daß das Wasser in diesen Verbindungen nur als Kristall-

wasser vorliegt, was in Übereinstimmung mit dem Befund ist, daß die Verbindungen sehr leicht ihr Wasser abgeben.

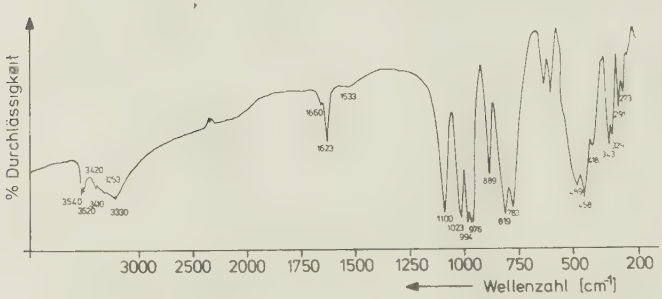


Abb. 6 : IR - Spektrum von $Rb_2O \cdot 2\,V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 6\,H_2O$
(aufgenommen als CsBr-Preßling)

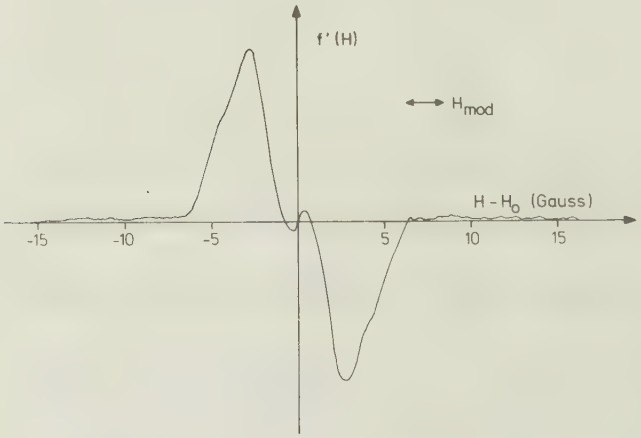


Abb. 7 : Erste Ableitung der Protonenresonanzabsorptionskurve bei 90°K von $Rb_2O \cdot 2\,V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 6\,H_2O$

C Untersuchungen über die Purpureoverbindungen

1. Darstellung der Verbindungen

a) Natriumverbindung

Zur Darstellung der roten Natriumverbindung wird eine Methode angewendet, die sich nur wenig von der von Souchay und Dubois (14) angewandten unterscheidet. Souchay und Dubois stellen die von ihnen mit der Formel $7\,Na_2O \cdot 12\,V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 77\,H_2O$ beschriebene Verbindung aus einer Suspension von 90 g wasserfreiem $NaVO_3$ in 160 g H_2O durch Zugabe von 48 ml 6,5 molarer H_3PO_4-Lösung und 148 ml 3,4 normaler HNO_3-Lösung dar. Die Suspension wird nach dieser Vorschrift auf 50 °C bis zur vollständigen Auflösung des Natriummetavanadats erhitzt. Nach Wiederabkühlung fällt nach einigen Stunden die rotviolette Verbindung aus, die abfiltriert, mit Aceton gewaschen und an der Luft getrocknet, der obigen Zusammensetzung entsprechen sollte. Bei der Nacharbeit dieser Vorschrift reagiert aber $NaVO_3$ nicht quantitativ; ein Teil des eingesetzten $NaVO_3$ bleibt selbst bei 24stündigem Rühren und Erwärmen bei 50 °C ungelöst. Wird das nicht umgesetzte $NaVO_3$ abfiltriert, so fällt nach dem Erkalten nach einiger Zeit ein rotvioletter Niederschlag aus, der bei Zugabe von verdünnter Natronlauge (ca. 1n) mit gelber Farbe in Lösung geht, d.h., das ausgefällte Produkt ist nicht einheitlich und enthält Dekavanadat. Der Anteil des Dekavanadats hängt von der Dauer des Erhitzens bei der Darstellung ab. Die Analysenresultate entsprechen nicht der von Souchay und Dubois angegebenen Verbindung, sondern man erhält bei mehreren Ansätzen, die nach der Vorschrift (14) durchgeführt wurden, keine reproduzierbaren Analysenverhältnisse; das V : P -Verhältnis war stets größer als 12 : 1. Um die Dekavanadatbildung bei der Darstellung möglichst gering zu halten, wird die Vorschrift von Souchay und Dubois in der folgenden Weise abgeändert: Zunächst wird das eingesetzte $NaVO_3$ vollkommen in der Hitze in einer größeren Menge Wasser gelöst. Erst nach dem Abkühlen auf

Zimmertemperatur erfolgt die Zugabe der 6,5 molaren H_3PO_4 und der 3,4 normalen HNO_3.

18 g $NaVO_3$ werden in der Hitze in 100 ml H_2O gelöst. Nach dem Abkühlen der Lösung werden unter Rühren 9,6 ml 6,5 m H_3PO_4 und dann 30 ml 3,4 n HNO_3 zugetropft. Es bildet sich sofort eine tiefrote Lösung, aus der sich nach Stunden rotviolette Kristalle abscheiden. Nach 12-14 Stunden wird filtriert und ohne Waschen auf einer Fritte trockengesaugt. Die Substanz wird anschließend auf einer Tonplatte abgepreßt. Bei der Trocknung schlägt die rotviolette Farbe nach bräunlichrot um. Die Verbindung ist gut wasserlöslich und löst sich farblos in 1n NaOH. Die wäßrige Lösung hat einen pH-Wert von 4-5.

Analyse (der an der Luft auf einer Tonkachel getrockneten Substanz) :

gefunden:	% V_2O_5	% P_2O_5	% Na_2O	% H_2O
	63,28	3,82	5,06	27,84

Die Verbindung hat die Zusammensetzung:

$V_2O_5 : P_2O_5 : Na_2O : H_2O = 13 : 1 : 3,04 : 57,7$

Das entspricht $3\,Na_2O \cdot 13\,V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 58\,H_2O$ (Molmasse 3737,53).
Aufgrund dieser Oxidformel werden berechnet:

% V_2O_5	% P_2O_5	% Na_2O	% H_2O
63,26	3,80	4,98	27,96

Nach Trocknung der Substanz über Blaugel werden folgende Analysenwerte erhalten:

% V_2O_5	% P_2O_5	% Na_2O	% H_2O
66,23	3,99	5,23	24,55

Die über Blaugel getrocknete Substanz hat die Oxidformel

$3\,Na_2O \cdot 13\,V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 48,5\,H_2O$ (Molmasse 3566,38)

Berechnet wird nach dieser Formel:

% V_2O_5	% P_2O_5	% Na_2O	% H_2O
66,31	3,98	5,21	24,50

Nach Trocknung der Substanz über P_2O_5 im Vakuum erhält man folgende Analysenwerte:

$\%V_2O_5$	$\%P_2O_5$	$\%Na_2O$	$\%H_2O$
78,44	4,72	6,17	10,67

Die Oxidformel lautet:

$3\,Na_2O \cdot 13\,V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 18\,H_2O$ (Molmasse 3016,88)

Berechnet wird nach dieser Formel:

$\%V_2O_5$	$\%P_2O_5$	$\%Na_2O$	$\%H_2O$
78,38	4,70	6,16	10,75

Die über Blaugel und P_2O_5 im Vakuum getrockneten Substanzen sind ebenfalls gut wasserlöslich; mit verdünnter Natronlauge werden die festen Substanzen und die Lösungen vollkommen entfärbt.

Versetzt man das bei der Darstellung des roten Natriumsalzes erhaltene Filtrat mit einem Überschuß an Aceton, so fällt sofort mit guter Ausbeute ein gelbes Produkt aus, das filtriert und solange mit Aceton gewaschen wird, bis die Waschflüssigkeit farblos durchläuft.

Löst man rotes Natriumsalz in wenig Wasser und gibt zu der Lösung einen großen Überschuß Aceton, so fällt bei längerem Stehen aus der roten Lösung mit geringer Ausbeute eine gelbe Substanz aus, die durch kleine rote Partikel verunreinigt ist. Das Fällungsprodukt wird auch in diesem Fall solange mit Aceton gewaschen, bis die roten Verunreinigungen herausgelöst sind und die Waschflüssigkeit farblos durchläuft. Die erhaltenen gelben Produkte lösen sich in Wasser mit roter Farbe. Bei Zugabe von verdünnter Natronlauge erfolgt Entfärbung der Lösungen. Die Reaktionsprodukte besitzen keine reproduzierbare Zusammensetzung. Die Analysenergebnisse variieren um folgende Werte:

$\%V_2O_5$	$\%Na_2O$	$\%P_2O_5$
45,88 - 48,02	8,0 - 9,44	23,17 - 24,17

Offenbar handelt es sich um ein Substanzgemisch, das vorwiegend aus der bisher noch unbekannten und nicht darstellbaren Natriumluteover-

bindung der Reihe $Me^{I}_2O \cdot 2\,V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot aq$ besteht, wie aus den folgenden Extremwerten der Verhältnisanalyse ersichtlich ist:

V	Na	P
0,5044 - 0,528	0,261 - 0,3045	0,326 - 0,341

b) Rubidiumverbindung

9,3 g (0,0025 Mole) der an der Luft getrockneten, roten Natriumverbindung $3\,Na_2O \cdot 13\,V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 58\,H_2O$ werden in 150 ml Wasser bei Zimmertemperatur gelöst. Die Lösung wird unter Rühren in eine 0,05 m RbCl-Lösung (6,047 g RbCl in 50 ml H_2O) getropft, wobei sich sofort ein tiefroter Niederschlag bildet. Die Lösung wird noch 20 Minuten gerührt; nach 12 Stunden filtriert man ab, wäscht mit wenig kaltem Wasser und preßt die Substanz auf einer Tonkachel ab. Die rote Verbindung wird über Blaugel getrocknet.

Analyse:

gefunden:	% V_2O_5	% P_2O_5	% Rb_2O	% H_2O
	60,23	3,60	23,73	12,44

Die Substanz hat die Zusammensetzung:

$V_2O_5 : P_2O_5 : Rb_2O : H_2O = 13 : 0,99 : 4,99 : 27,1$

Die Oxidformel lautet:

$5\,Rb_2O \cdot 13\,V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 27\,H_2O$ (Molmasse 3 927,88)

Aufgrund dieser Oxidformel werden berechnet:

% V_2O_5	% P_2O_5	% Rb_2O	% H_2O
60,2	3,61	23,8	12,38

Die Substanz ist schwerlöslich in H_2O; sie löst sich farblos in verdünnter Natronlauge.

c) Cäsiumverbindung

4,65 g (0,00125 Mole) der roten Natriumverbindung mit der Oxidformel $3\,Na_2O \cdot 13\,V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 58\,H_2O$ werden in 80 ml H_2O gelöst. Man tropft unter Rühren in diese Lösung eine 0,025 m CsCl-Lösung (4,21 g in 50 ml H_2O), wobei sofort ein braunroter Niederschlag ausfällt. Es wird noch eine Stunde bei Zimmertemperatur gerührt. Nach Absitzen des Niederschlages ist die Lösung gelblich gefärbt. Nach 12 Stunden filtriert man ab, preßt die Substanz auf einer Tonplatte ab und trocknet über Blaugel.

Analyse:

gefunden:	$\%\,V_2O_5$	$\%\,P_2O_5$	$\%\,Cs_2O$	$\%\,H_2O$
	58,19	3,44	34,12	4,25

Die Verbindung hat die Zusammensetzung:

$Cs_2O : V_2O_5 : P_2O_5 : H_2O = 4,92 : 13 : 0,98 : 9,6$

Aus der Oxidformel $5\,Cs_2O \cdot 13\,V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 10\,H_2O$ (Molmasse 4095,91) werden berechnet:

$\%\,V_2O_5$	$\%\,P_2O_5$	$\%\,Cs_2O$	$\%\,H_2O$
57,73	3,47	34,4	4,4

Die braunrote Substanz ist nur sehr mäßig in Wasser löslich. Bei Zugabe von verdünnter Natronlauge zur Festsubstanz oder zu wäßrigen Lösungen tritt eine schwach gelbliche Färbung auf, die auf die Anwesenheit von geringen Mengen Dekavanadat schließen läßt.

d) Tetra - n-butylammoniumverbindung

9,3 g (0,0025 Mole) rote Natriumverbindung mit der Zusammensetzung $3\,Na_2O \cdot 13\,V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 58\,H_2O$ werden in 150 ml Wasser gelöst. Diese Lösung wird unter Rühren in eine 0,05 m Tetra-n-butylammoniumbromid-Lösung (16,12 g Tetra-n-butylammoniumbromid in 100 ml Wasser) getropft. Es fällt sofort ein leuchtend roter Niederschlag aus;

die Lösung wird noch eine weitere Stunde gerührt. Der pH-Wert der Lösung beträgt 4-5. Nach dem Absitzen des Niederschlages filtriert man, wäscht mit kleinen Mengen Wasser und trocknet über Blaugel.

Analyse:

gefunden: % V 29,15 ≙ % V_2O_5 52,04
% P 1,26 ≙ % P_2O_5 2,89
% N 2,31
% H 6,26 ≙ % $(R_4N)_2O$ 41,30
% C 32,37 % H_2O 3,77
($R = C_4H_9$)

Die Verbindung hat die Zusammensetzung

$(NR_4)_2O : V_2O_5 : P_2O_5 : H_2O = 4,04 : 14 : 1 : 10,22$ $(R = C_4H_9)$

Aufgrund der Oxidformel $4\left[(C_4H_9)_4N\right]_2O \cdot 14\,V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 10\,H_2O$ (Molmasse 4872,55) werden folgende Werte berechnet:

% V_2O_5	% P_2O_5	% $\left[(C_4H_9)_4N\right]_2O$	% H_2O
52,26	2,91	41,13	3,70

Die Substanz löst sich nur wenig in Wasser; gibt man verdünnte Natronlauge zur wäßrigen Lösung, so tritt vollkommene Entfärbung ein. Auch bei Zugabe von verdünnter Natronlauge zur festen Substanz tritt Auflösung und sofortige Entfärbung ein.

e) Ammoniumverbindung

Die Purpureoammoniumverbindung wird von Friedheim und Szamatolski (6,7) erstmals beschrieben; sie formulieren das Ammoniumsalz als $7\,(NH_4)_2O \cdot 12\,V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 26\,H_2O$ und das aus dieser Ammoniumverbindung dargestellte Kaliumsalz als $7\,K_2O \cdot 12\,V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 26\,H_2O$. Mengenangaben zur Darstellung dieser Purpureoverbindungen fehlen bei diesen Autoren völlig; die Darstellungsmethoden sind nur allgemein beschrieben. Rosenheim und Pieck (8) stellen die Verbindung aus einer

wäßrigen Suspension von 28 g NH_4VO_3, 4,8 g H_3PO_4 ($d = 1,71\ g/cm^3$) und 50 ml 1 n HCl dar. Diese Suspension wird auf 60 °C erwärmt; die Salzsäure wird zur Verhinderung der Hydrolyse zugesetzt. Bei Nacharbeit dieser Vorschrift bildet sich zunächst eine tiefpurpurfarbene Lösung; der Umsatz des eingesetzten Ammoniummetavanadats ist jedoch nicht quantitativ, so daß nach einiger Zeit abfiltriert werden muß. Es wird entsprechend dem obigen Ansatz von 28 g Ammoniummetavanadat ausgegangen, das in 100 ml Wasser suspendiert wird; unter Rühren werden 4,8 g 85 %iger H_3PO_4 ($d = 1,71\ g/cm^3$) und 50 ml 1 n HCl hinzugegeben. Statt auf 60 °C wird nur auf 30 - 35 °C erwärmt, um nicht die Dekavanadatbildung in der Hitze zu fördern. Nach 30 minütigem Rühren wird vom nicht umgesetzten NH_4VO_3 und vom ausgefallenen Niederschlag abfiltriert. Die tiefviolette Lösung wird über Nacht im Kühlschrank stehen gelassen. Es fällt ein tiefviolettes, fast schwarzes Produkt aus, das abfiltriert, auf Ton abgepreßt und über Blaugel getrocknet wird.

Analyse:

gefunden:	% V_2O_5	% P_2O_5	% $(NH_4)_2O$	% H_2O
	75,65	4,56	10,35	9,44

Die über Blaugel getrocknete Substanz hat folgende Zusammensetzung:

$(NH_4)_2O : V_2O_5 : P_2O_5 : H_2O = 6,19 : 13 : 1 : 16,4$

Berechnet wird für $6\ (NH_4)_2O \cdot 13\ V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 16,5\ H_2O$

(Molmasse 3116,39):	% V_2O_5	% P_2O_5	% $(NH_4)_2O$	% H_2O
	75,88	4,55	10,03	9,54

Die Substanz hat eine dunkelviolette, fast schwarze Farbe und ist in Wasser löslich. Bei Zugabe von verdünnter Natronlauge zur Festsubstanz oder zur wäßrigen Lösung tritt augenblicklich eine Farbaufhellung ein, wobei eine sehr schwache Gelbfärbung erhalten bleibt.

Beim Umsatz einer Lösung des Ammoniumsalzes mit einer CsCl-Lösung erhalten Rosenheim und Pieck (8) nicht mehr eine Verbindung

mit dem Verhältnis V : P = 12 : 1, sondern ein dunkelrotbraunes Kristallpulver der Formel $5Cs_2O \cdot P_2O_5 \cdot 10\,V_2O_5 \cdot 27\,H_2O$. Ein Rubidiumsalz wird ebenso aus der Lösung des Ammoniumsalzes durch Umsetzung mit Rubidiumsulfatlösung in braunroten Täfelchen erhalten als $5\,Rb_2O \cdot P_2O_5 \cdot 10\,V_2O_5 \cdot 46\,H_2O$. Souchay und Dubois (14) beschreiben Purpureoverbindungen des Kaliums und Rubidiums, die sie durch doppelte Umsetzung einer Lösung des Ammoniumsalzes mit KCl oder Rb_2SO_4 erhalten, als $7\,K_2O \cdot P_2O_5 \cdot 12\,V_2O_5 \cdot$ aq und $7\,Rb_2O \cdot P_2O_5 \cdot 12\,V_2O_5 \cdot$ aq. Diese Ergebnisse konnten nicht reproduziert werden.

f) Reaktion des roten Ammoniumsalzes mit RbCl

5,2 g $\triangleq 1{,}67 \cdot 10^{-3}$ Mole der roten Ammoniumverbindung mit der Oxidformel $6\,(NH_4)_2O \cdot 13\,V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 16{,}5\,H_2O$ werden in 300 ml Wasser aufgeschlämmt und bei Zimmertemperatur gerührt. Nach 15 Minuten wird vom Ungelösten abfiltriert und das Filtrat langsam in eine RbCl - Lösung getropft, die 12,094 g RbCl $\triangleq 1 \cdot 10^{-1}$ Mole in 100 ml H_2O aufgelöst, enthält. Es bildet sich sofort ein braunroter Niederschlag. Man rührt noch 1/2 Stunde und läßt absitzen. Der Niederschlag wird abgefrittet und mit 10 ml Wasser vorsichtig gewaschen; anschliessend wäscht man mehrmals mit einigen ml Aceton, preßt das Salz auf einer Tonplatte ab und trocknet über Blaugel.

Analyse:

	% V_2O_5	% Rb_2O	% P_2O_5	% H_2O
gefunden:	55,87	28,71	3,08	12,34

Die Substanz hat die Zusammensetzung:

$Rb_2O : V_2O_5 : P_2O_5 : H_2O = 7 : 14 : 0{,}99 : 31{,}2$

Aufgrund der Oxidformel $7\,Rb_2O \cdot 14\,V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 31\,H_2O$

(Molmasse 4 555,77) werden folgende Werte berechnet:

% V_2O_5	% Rb_2O	% P_2O_5	% H_2O
55,90	28,73	3,12	12,26

Die Substanz ist etwas wasserlöslich. Bei Zugabe von verdünnter Natronlauge wird die Lösung farblos. Bei Zugabe von verdünnter Natronlauge zur Festsubstanz erfolgt vollkommene Auflösung, wobei die entstehende Lösung nur eine sehr schwache Gelbfärbung zeigt.

g) Reaktion des roten Ammoniumsalzes mit CsCl

5,2 g $\hat{=}$ $1{,}67 \cdot 10^{-3}$ Mole der roten Ammoniumverbindung mit der Oxidformel $6\,(NH_4)_2O \cdot 13\,V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 16{,}5\,H_2O$ werden in 400 ml Wasser aufgeschlämmt und nach 15 Minuten Rühren vom Ungelösten abfiltriert. Das Filtrat wird langsam in eine 0.1 m CsCl - Lösung getropft (16,84 g CsCl werden in 100 ml Wasser gelöst). Es fällt sofort ein ockerfarbener Niederschlag aus. Nach dem Absitzen des Niederschlages sieht die überstehende Lösung gelblich aus und hat einen pH-Wert von 5. Der Niederschlag wird abfiltriert, zunächst vorsichtig mit einigen ml Wasser, dann mit Aceton gewaschen. Nach dem Abpressen der Substanz auf einer Tonkachel trocknet man über Blaugel.

Analyse:

gefunden:	% V_2O_5	% P_2O_5	% Cs_2O	% H_2O
	52,41	2,88	40,18	4,53

Die Verbindung hat die Zusammensetzung:

$Cs_2O : V_2O_5 : P_2O_5 : H_2O = 6{,}93 : 14 : 0{,}99 : 12{,}2$

Berechnet werden für $7\,Cs_2O \cdot 14\,V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 12\,H_2O$

(Molmasse 4 877,48) folgende Werte:

% V_2O_5	% P_2O_5	% Cs_2O	% H_2O
52,21	2,91	40,45	4,43

Die Substanz ist etwas in Wasser löslich; bei Zugabe von verdünnter Natronlauge zur wäßrigen Lösung tritt eine sehr geringe Gelbfärbung auf, die auf einen nur sehr kleinen Dekavanadatanteil schließen läßt.

Die Reaktion der roten Ammoniumverbindung mit Rubidium- oder

Cäsiumchlorid verläuft praktisch quantitativ. Ammoniumionen können in den Rubidium- und Cäsiumverbindungen nur in sehr geringer Konzentration nachgewiesen werden (< 0,1 %).

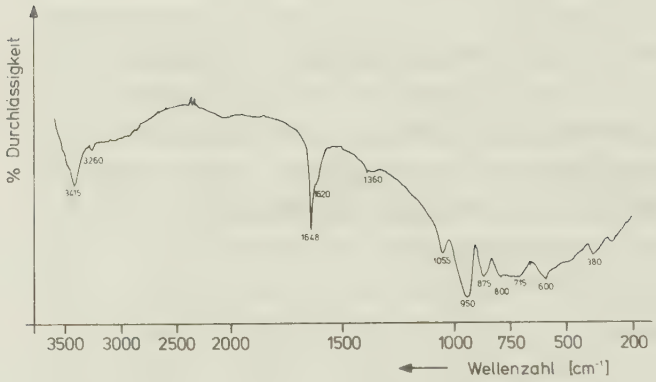


Abb. 8: IR - Spektrum von $3\,Na_2O \cdot 13\,V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 18\,H_2O$
(aufgenommen als CsBr-Preßling)

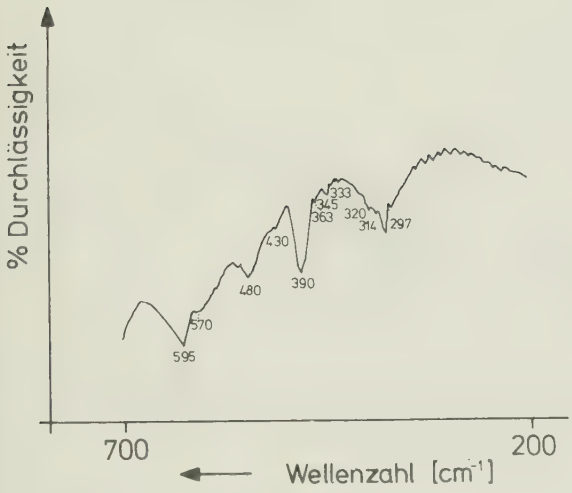


Abb. 9 : IR - Spektrum von 6 $(NH_4)_2O \cdot 13\,V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 16{,}5\,H_2O$
(aufgenommen als CsBr-Preßling im Teilbereich 200 - 700 cm^{-1})

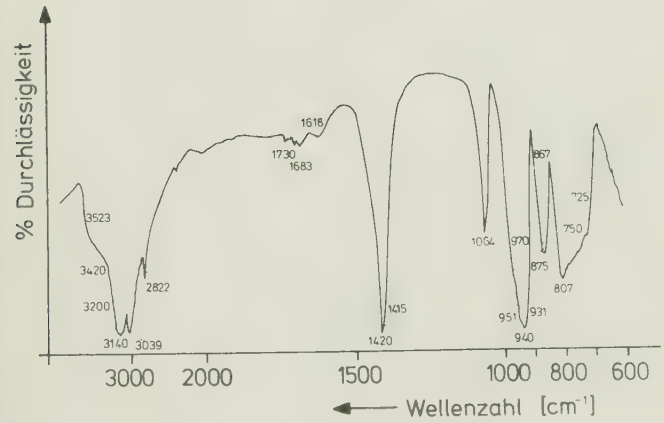


Abb. 10 : IR - Spektrum von 6 $(NH_4)_2O \cdot 13\,V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 16{,}5\,H_2O$
(aufgen. als CsBr-Preßling im Teilbereich 600 - 4000 cm^{-1})

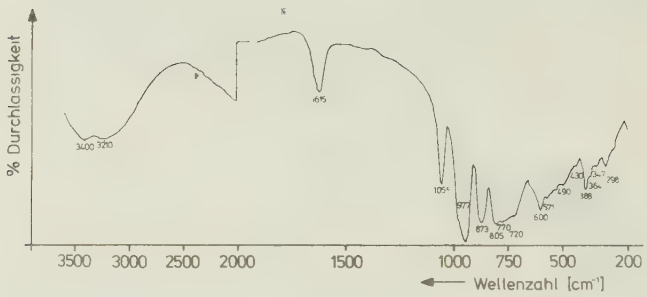


Abb. 11 : IR - Spektrum von 5 $Cs_2O \cdot 13\ V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 10\ H_2O$
(aufgenommen als CsBr-Preßling)

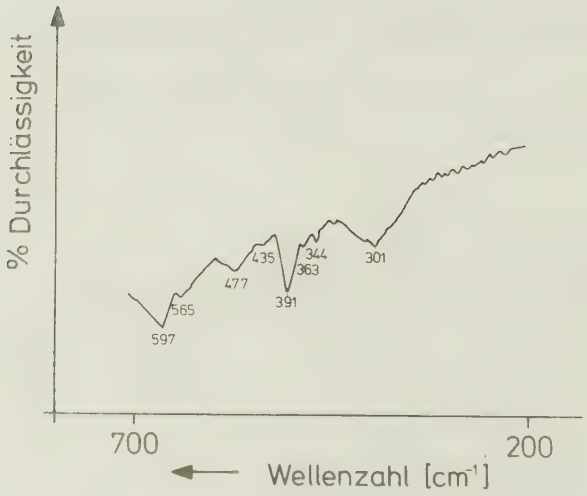


Abb. 12 : IR - Spektrum von 7 $Cs_2O \cdot 14\ V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 12\ H_2O$
(aufgen. als CsBr-Preßling im Teilbereich 200 - 700 cm^{-1})

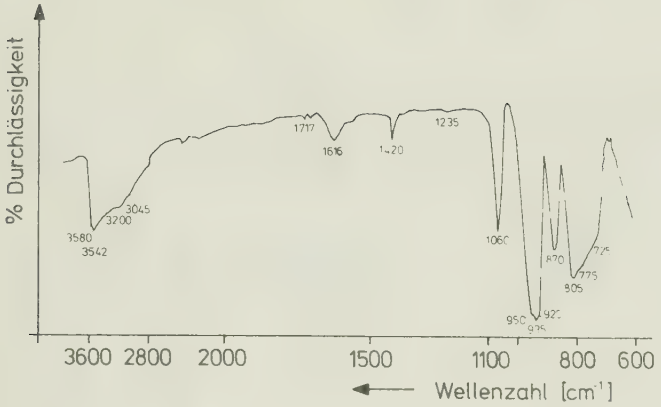


Abb. 13: IR - Spektrum von 7 $Cs_2O \cdot 14\ V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 12\ H_2O$
(aufgen. als CsBr-Preßling im Teilbereich 600 - 4000 cm^{-1})

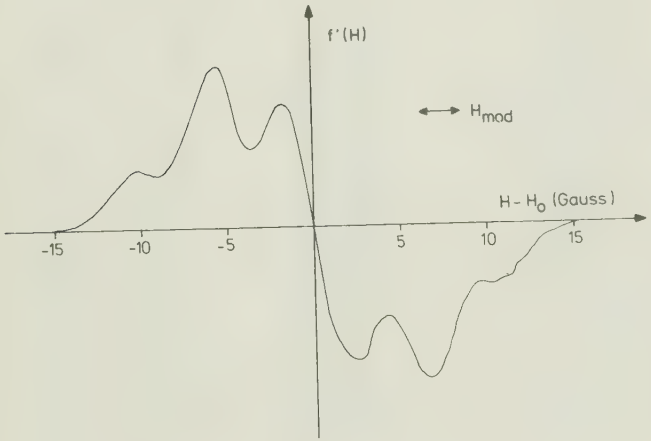


Abb. 14: Erste Ableitung der Protonenresonanzabsorptionskurve
bei 90°K von 3 $Na_2O \cdot 13\ V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 18\ H_2O$

2. IR - und NMR - Spektren

Tabelle 4: IR-Banden (4000 - 200 cm^{-1})

$3\,Na_2O \cdot 13V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 18\,H_2O$	$5Rb_2O \cdot 13V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 27\,H_2O$	$5Cs_2O \cdot 13V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 10\,H_2O$	$6(NH_4)_2O \cdot 13V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 16{,}5\,H_2O$
(cm^{-1})	(cm^{-1})	(cm^{-1})	(cm^{-1})
	3510 Sch		3523 Sch
3415 st	3410 st	3400 m,breit	3420 m
3260 st	3290 schw	3210 m,breit	3200 st
			3140 st
			3037 st
			2822 st
			1730 m
1648 st			1683 m
1620 Sch	1625 st	1615 st	1618 m, breit
			1420 st
			1415 Sch
1360 m			
1055 st	1057 st	1055 st	1064 st
	981 Sch	977 Sch	970 Sch
950 st	940 st	945 st	940 st
			931 Sch
875 st	878 st	873 st	875 Sch
			867 st
800 m	803 st	805 st	807 st
	760 m,breit	770 m,breit	750 m,breit
715 m,breit	720 m,breit	720 m,breit	725 Sch
600 st	600 st	600 st	595 st
	570 schw	571 m	570 m
468 m	486 m	490 m	480 st
	435 m	430 schw	430 schw
380 st	390 st	388 st	390 st
	368 Sch	364 Sch	363 m
		347 m	345 Sch
			333 Sch
			320 m
			314 m
			308 m
300 st	300 st	298 st	297 st

Tabelle 5: IR - Banden (4000 - 200 cm^{-1})

$4[(C_4H_9)_4N]_2O \cdot 14V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 10H_2O$	$7Cs_2O \cdot 14V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 12H_2O$	$7Rb_2O \cdot 14V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 31H_2O$
(cm^{-1})	(cm^{-1})	(cm^{-1})
3655 st	3580 Sch	
3530 st	3542 st	3530 Sch
		3460 Sch
		3400 st
3230 schw,breit	3200 m,breit	3210 m
2967 st	3045 Sch	
2945 Sch		
2880 st		
	1717 schw	
1627 m	1616 st	1625 st
1483 st		
1465 Sch		
	1420 m	1420 m
1382 st		
1367 st		
	1235 schw	
1150 st		
1105 m		
1070 st		
	1060 st	1058 st
1054 Sch		
1025 st		
991 st		
		971 Sch
960 Sch		953 st
950 st	950 Sch	950 st
	935 st	
	925 Sch	919 Sch
875 st	870 st	867 st
810 st	805 st	814 st
	775 Sch	
740 st	725 Sch	
713 m		716 m
615 st		
595 st	597 st	597 st
575 m	565 st	570 m
480 st	477 st	489 st
422 st	435 m	432 m
383 st	391 st	391 st
	363 m	
340 m	344 m	345 m
300 st	301 st	301 st

Die IR-Banden der Purpureoverbindungen mit einem V : P - Verhältnis von 13 : 1 und 14 : 1 sind in Tabelle 4 bzw. 5 zusammengestellt. Die Spektren der Verbindungen mit einem V : P - Verhältnis von 13 : 1 stimmen nahezu überein - mit Ausnahme der N-H- Banden der Ammoniumverbindung. Eine ähnliche Übereinstimmung zeigen auch die Spektren der Rubidium- und Cäsiumverbindung mit einem V : P - Verhältnis von 14 : 1. Die Spektren beider Reihen untereinander (mit Ausnahme des Spektrums des Tetra-n-butylammoniumsalzes) stimmen in ihrem Gesamtbild und in der Lage der Absorptionsbanden ebenfalls nahezu überein. Systematische Bandenverschiebungen treten nicht auf.

Die Abbildung 14 zeigt die bei 90 °K erhaltene erste Ableitung der Protonenabsorptionskurve der roten Natriumverbindung $3\,Na_2O \cdot 13\,V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 18\,H_2O$, die über P_2O_5 im Vakuum getrocknet wurde. Linienform und zweites Moment ($\Delta\overline{H}^2 = 20,6\ \text{Gauss}^2$) des Resonanzsignals lassen keinen Zweifel daran, daß neben Hydroxidgruppen auch Kristallwasser vorliegt.

3. Molmassebestimmung der Natriumpurpureoverbindung mit der Ultrazentrifuge

Die präparativen Untersuchungen der Purpureoverbindungen zeigen, daß die aus Lösungen isolierten Alkaliverbindungen nicht -wie bisher in der neueren Literatur beschrieben- ein V : P - Verhältnis von 12 : 1, sondern V : P - Verhältnisse von 13 : 1 und 14 : 1 besitzen. Die Angaben in der Literatur über die Teilchengröße der roten Vanadatophosphationen in Lösung sind widersprüchlich; es werden Oktavanadatophosphationen (10,11), Dekavanadatophosphationen (12) und Dodekavanadatophosphationen (14) diskutiert. Aus diesem Grunde wird mit Hilfe der Ultrazentrifuge versucht, die Molmasse der in Lösung vorliegenden Purpureovanadatophosphationen zu bestimmen.

Die Versuchslösungen werden durch Auflösen von reinstem Vanadin(V)-oxid in überschüssiger NaH_2PO_4-Lösung in der Hitze unter Rühren dargestellt. Aus den resultierenden roten, Natriumionen enthaltenden Komplexlösungen fällt im Gegensatz zu analog dargestellten Lösungen anderer Alkaliionen keine gelbe Luteophosphorvanadatverbindung aus. Diese roten, dihydrogenphosphathaltigen Lösungen sind stabil und werden bei Zugabe von verdünnter Natronlauge vollständig entfärbt, d.h. sie enthalten keine Dekavanadationen.

Zur Bestimmung der Molmasse des roten Komplexions werden mit einer analytischen Ultrazentrifuge der Firma Beckman Sedimentations-Diffusions-Gleichgewichtsmessungen unter Verwendung einer Absorptionsoptik und eines Scanners durchgeführt. Die Wellenlänge des verwendeten Lichts beträgt 618 nm; die Versuchstemperatur ist 25 °C. Es werden Doppelsektorzellen verwendet, deren Mittelstücke 12 mm hoch sind; diese Doppelsektorzellen werden voll gefüllt. Die Laufdauer beträgt bei einer Umdrehungszahl von 24 742 Umdrehungen pro Minute 48 Stunden.

Als Vergleichslösung dient eine 7%ige wäßrige Lösung von Natriumdihydrogenphosphat. Zur Bestimmung der Molmasse des roten Polymerelektrolyten werden Messungen an verschieden konzentrierten, (s. Tab. 6)

wäßrigen, Natriumdihydrogenphosphat als Fremdelektrolyten enthaltenden Lösungen der Purpureoverbindung durchgeführt; das Massenverhältnis $\frac{m_{NaH_2PO_4}}{m_{H_2O} + m_{NaH_2PO_4}}$ beträgt in allen Fällen 0,0700.

Die Grundlage der Molmassebestimmung eines gelösten Poymerelektrolyten in Gegenwart eines Fremdelektrolyten BX, dessen molare Masse im Vergleich zur molaren Masse des Polymerelektrolyten PX_z klein ist, bildet die Gleichung:

$$1a)\quad \lim_{c_{PX_z} \to 0} M_{app} = (M_{app})_0 = M_{PX_z}\left[1 + \Gamma \frac{M_{BX}(1 - \bar{V}_{BX}\rho)}{M_{PX_z}(1 - \bar{V}_{PX_z}\rho)}\right]$$

$$1b)\quad \Gamma = -\frac{z + m_{BX}(z+1)\left(\frac{\partial \ln \gamma_{PX_z}}{\partial m_{BX}}\right)_{PX_z}}{2\left[1 + m_{BX}\left(\frac{\partial \ln \gamma_{BX}}{\partial m_{BX}}\right)_{PX_z}\right]}$$

Hierin bedeuten:

$(M_{app})_0$	Grenzwert der scheinbaren molaren Masse für die Polymerkonzentration Null
M_{PX_z}	(wahre) molare Masse des Polymerelektrolyten
M_{BX}	(wahre) molare Masse des Fremdelektrolyten
$\bar{V}_{PX_z}$	(scheinbares) partielles spezifisches Volumen des Polymerelektrolyten
$\bar{V}_{BX}$	(scheinbares) partielles spezifisches Volumen des Fremdelektrolyten
ρ	Dichte des "Lösungsmittels" (H_2O + BX)
z	Ladungszahl des Polymerelektrolyten
m_{BX}	molale Konzentration des Fremdelektrolyten
γ_{PX_z}	Aktivitätskoeffizient des Polymerelektrolyten
γ_{BX}	Aktivitätskoeffizient des Fremdelektrolyten

Die scheinbare molare Masse M_{app} wird durch die folgende Gleichung definiert:

$$2)\quad M_{app} = \frac{2RT}{(1 - \bar{V}_{PX_z} \cdot \rho)\omega^2} \cdot \frac{d \ln C_{PX_z}}{d(r^2)}$$

Es bedeuten:

ω	die Winkelgeschwindigkeit des Rotors ($= 2\pi\nu$; ν = Frequenz)
R	allgemeine Gaskonstante
T	thermodynamische Temperatur
r	den vom Drehmittelpunkt gemessenen Radius
C_{PX_z}	molare Konzentration des Polymerelektrolyten

Da die Extinktion E der Konzentration proportional ist, gilt:

$$3)\quad \frac{d \ln C_{PX_z}}{d(r^2)} = \frac{d \ln E}{d(r^2)}$$

Die Absorptionsoptik der Ultrazentrifuge mißt die Extinktion als Funktion des Radius r. Zur Ermittlung der scheinbaren molaren Masse wird gemäß Gleichung (2) und (3) die Extinktion gegen r^2 aufgetragen und aus der Steigung der so erhaltenen, schwach gekrümmten Kurven die scheinbare molare Masse ermittelt. Die auf diese Weise bei verschiedenen Anfangskonzentrationen C_0 ermittelten scheinbaren molaren Massen sind linear -wie folgt- von diesen Anfangskonzentrationen abhängig:

$$M_{app} = (M_{app})_0 + BC_0$$

Das in dieser Gleichung auftretende $(M_{app})_0$ ist mit dem Grenzwert der scheinbaren molaren Masse in Gleichung (1a,b) identisch. B ist eine die Nichtidealität der Lösung beschreibende Konstante.

Zur Ermittlung des Grenzwerts der scheinbaren molaren Masse $(M_{app})_0$ bestimmt man also bei verschiedenen Polymeranfangskonzentrationen die scheinbare molare Masse nach den Gleichungen (2) und (3), trägt diese gegen die Anfangskonzentration C_0 auf und erhält als Ordina-

Tabelle 6 : Experimentelle Bedingungen und Meßergebnisse

Lösungsmittel-zusammensetzung $\frac{m_{NaH_2PO_4}}{m_{H_2O} + m_{NaH_2PO_4}}$	Anfangsmassenbruch $\frac{m_{V_2O_5}}{m_{H_2O} + m_{NaH_2PO_4} + m_{V_2O_5}}$	Frequenz min^{-1}	Optisches System S = Schlierenopt. A = Absorptions-optik	Dichte $g \cdot cm^{-3}$	M_{app} $g \cdot mol^{-1}$
0,0700	$0,5392 \cdot 10^{-2}$	31 410	S	1,05522	1137
0,0700	0	-	-	1,05145	-
0,0700	$0,4375 \cdot 10^{-2}$	24 742	A	1,05517	1329
0,0700	$0,6125 \cdot 10^{-2}$	24 742	A	1,05670	1347
0,0700	$0,6999 \cdot 10^{-2}$	24 742	A	1,05715	1358

tenabschnitt $(M_{app})_0$.

Die vorangegangenen Überlegungen gelten nur dann, wenn ein monomolekular, dispers gelöstes Teilchen vorliegt. Um festzustellen, ob ein einheitliches Teilchen in den roten Natriumkomplexsalz-Lösungen vorliegt, wird ein Sedimentations-Diffusiuons-Gleichgewichtsversuch unter Verwendung einer Ultrazentrifuge mit einer Schlierenoptik durchgeführt. Experimentelle Daten dieses Versuchs sind in der folgenden Tabelle enthalten.

Es handelt sich um ein einheitliches Teilchen, wenn die graphische Darstellung $\frac{1}{r} \cdot \frac{dc}{dr}$ gegen r^2 einen linearen Zusammenhang beider Größen zeigt. Aus der Steigung dieser Geraden kann unter Verwendung der Formel (4) eine scheinbare molare Masse erhalten werden: (38,39)

$$(4) \quad M_{app} = \frac{2RT}{(1 - \bar{V}_{PX_z}\rho)\omega^2} \cdot \frac{d \ln \frac{1}{r} \cdot \frac{d\, {}^{C}PX_z}{d(r)}}{d(r^2)}$$

Diese scheinbare molare Masse ist bei sonst gleichen Versuchsbedingungen von der nach Gleichung (2) ermittelten unterschiedlich (40).

In der Abb. 15 ist $\log 1/r \cdot dc/dr$ gegen r^2 für den Natriumpurpureokomplex bei einem V_2O_5 - Anfangsmassenbruch von $0,5392 \cdot 10^{-2}$ für 25 °C aufgetragen. Der lineare Verlauf der dargestellten Funktion zeigt eindeutig, daß in den roten dihydrogenphosphathaltigen Natriumkomplexsalzlösungen nur e i n einheitliches Teilchen vorliegt.

Im folgenden Abschnitt soll die Abhängigkeit der scheinbaren molaren Masse des Natriumpurpureokomplexes in wäßriger NaH_2PO_4-Lösung vom V_2O_5 - Anfangsmassenbruch untersucht werden. Aus dem Grenzwert der scheinbaren molaren Masse für unendlich kleine Polymerkonzentrationen soll unter Verwendung der Gleichungen (1), (2) und (3) versucht werden, die molare Masse des gelösten Komplexes zu ermitteln. Die experimentellen Bedingungen und die Meßergebnisse der bei 25 °C an 3 verschiedenen Lösungen durchgeführten Mes-

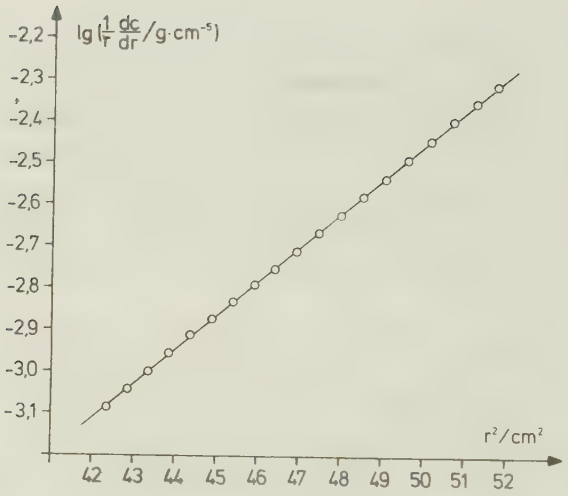


Abb. 15:

$\log \frac{1}{r} \cdot \frac{dc}{dr}$

als Funktion von r^2

Anfangsmassenbruch

$0,5392 \cdot 10^{-2}$,

gemessen mit einer

Schlierenoptik

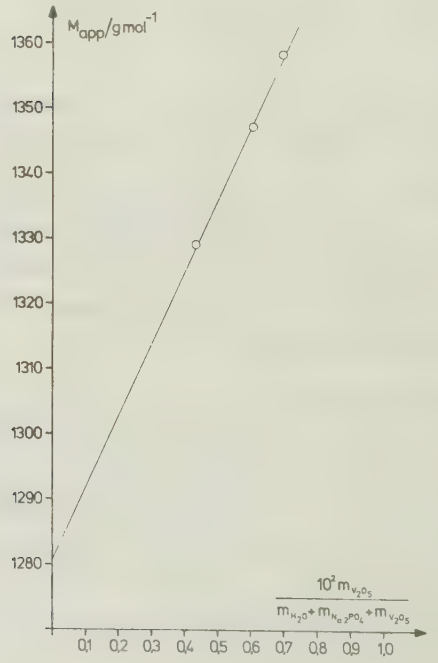


Abb. 16:

M_{app} als Funktion des

Anfangsmassenbruchs

sungen sind ebenfalls in Tabelle 6 zusammengestellt.

Die graphische Darstellung von $(M_{app})_0$ gegen den V_2O_5-Anfangsmassenbruch zeigt die Abb. 16. Der Ordinatenabschnitt ergibt einen $(M_{app})_0$- Wert von (1281 ± 5) g mol^{-1}.

Es soll nun versucht werden, zu entscheiden, welchen Aggregationsgrad das Vanadin in den untersuchten Natriumpurpureolösungen besitzt. Zur Diskussion stehen Verbindungen mit den V : P - Verhältnissen 12 : 1, 13 : 1 und 14 : 1. In der Literatur (14,18) werden folgende Formeln für kristalline Natriumpurpureoverbindungen mit einem V : P - Verhältnis von 12 : 1 diskutiert, deren Molmassen in der Nähe des experimentell ermittelten $(M_{app})_0$- Wertes liegen und daher bei der Berechnung berücksichtigt werden:
$Na_7 (PV_{12}O_{36}) \cdot aq$ und $Na_3 (H_4PV_{12}O_{36}) \cdot aq$.
In der vorliegenden Arbeit wird eine rote Natriumverbindung mit dem V : P - Verhältnis von 13 : 1 und der Oxidformel
$3\,Na_2O \cdot 13\,V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 58\,H_2O$ isoliert; bei Umsatz der wäßrigen Lösung dieser Verbindung mit RbCl- oder CsCl-Lösungen erhält man Verbindungen der Zusammensetzung
$5\,Me_2O \cdot 13\,V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot aq$ (Me = Rb oder Cs). Auf Grund der Tatsache, daß bei diesen Umsätzen mit der roten Natriumverbindung Salze mit 5 Äquivalenten Alkalikation pro $V_{13}P$ - Einheit entstehen, kann man mit Sicherheit auch der Natriumverbindung das Anion einer mindestens fünfbasigen Heteropolysäure zugrunde legen. Die kleinste Bruttoformel lautet daher nicht
$Na_3 (HPV_{13}O_{37}) \cdot aq$, sondern $Na_3 (H_3PV_{13}O_{38}) \cdot aq$.
Außerdem werden hypothetisch Verbindungen mit einem V : P-Verhältnis von 14 : 1 in die Berechnungen einbezogen, da bei Zugabe von Tetra - n - butylammoniumbromid zur wäßrigen Lösung der roten Natriumverbindung eine Substanz mit dem V : P - Verhältnis von 14 : 1 und 4 Äquivalenten Kation ausfällt und die Teilchengröße des Komplexions in der Lösung und in der isolierten Verbindung

nicht unbedingt identisch sein muß.

Die Molmassen der Heteropolyanionen mit dem V : P - Verhältnis von 10 : 1 und den Formeln $(HPV_{10}O_{30})^{4-}$ und $(H_2PV_{10}O_{30})^{3-}$ (12) weichen zu sehr von den gefundenen $(M_{app})_0$-Werten ab und werden nicht berücksichtigt.

Zur Berechnung der zu erwartenden $(M_{app})_0$-Werte wird Gleichung (1 a,b) herangezogen. Zur Vereinfachung muß der Ausdruck

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_{PX_z}}{\partial m_{BX}}\right)_{PX_z}$$ bei der Polymerkonzentration Null gleich Null

gesetzt werden, eine Maßnahme, die bei nicht zu hohen Fremdelektrolytkonzentrationen gerechtfertigt ist (41).

Da in Gleichung (1a,b) sowohl die Ladungszahl z als auch die molare Masse als unbekannte Größen enthalten sind, werden in der folgenden Tabelle 7 für die möglichen Formeln des sedimentierenden Komplexes bei verschiedenen Werten der Ladungszahl die theoretisch zu erwartenden Grenzwerte der molaren Massen angegeben. Die zu ihrer Berechnung benötigten Werte der Hilfsgrößen

(partielle spezifische Volumina $\bar{V}_{BX}$ und $\bar{V}_{PX_z}$, $\frac{\partial \ln \gamma_{BX}}{\partial m_{BX}}$)

werden ebenfalls in der folgenden Tabelle 7 angegeben.

Vergleicht man die in Tabelle 7 für die Verbindung $Na_3(H_4PV_{12}O_{36})$ für verschiedene Ladungszahlen berechneten $(M_{app})_0$ - Werte mit dem experimentell erhaltenen Wert (1281 $\pm$ 5) g mol^{-1}, so kann nur für die Ladungszahl 0 eine befriedigende Übereinstimmung des theoretischen Wertes mit dem experimentellen Wert festgestellt werden. In Gegenwart eines mäßig konzentrierten Fremdelektrolyten (m = 0,62733 mol kg^{-1}) erscheint es im höchsten Maße unwahrscheinlich, daß ein ungeladener Komplex vorliegt, so daß ein 12 - fach aggregiertes Teilchen ausgeschlossen werden kann.

Tabelle 7: $(M_{app})_0$ - Werte als Funktion der Ladungszahl z für die Komplexe $Na_3H_4(PV_{12}O_{36})$, $Na_3H_3(PV_{13}O_{38})$, $Na_3H_4(PV_{14}O_{41})$, $Na_4H_3(PV_{14}O_{41})$

	Komplex mit dem V : P - Verhältnis von 12 : 1	Komplex mit dem V : P - Verhältnis von 13 : 1	Komplexe mit dem V : P - Verhältnis von 14 : 1	
Ladungszahl	$Na_3H_4(PV_{12}O_{36})$ $(M_{app})_0$	$Na_3H_3(PV_{13}O_{38})$ $(M_{app})_0$	$Na_3H_4(PV_{14}O_{41})$ $(M_{app})_0$	$Na_4H_3(PV_{14}O_{41})$ $(M_{app})_0$
z = 0	1291 g mol^{-1}	1373 g mol^{-1}	1473 g mol^{-1}	1495 g mol^{-1}
z = 1	1214 g mol^{-1}	1295 g mol^{-1}	1394 g mol^{-1}	1416 g mol^{-1}
z = 2	1137 g mol^{-1}	1216 g mol^{-1}	1314 g mol^{-1}	1336 g mol^{-1}
z = 3	1060 g mol^{-1}	1138 g mol^{-1}	1234 g mol^{-1}	1256 g mol^{-1}
z = 4	983 g mol^{-1}	1060 g mol^{-1}	1155 g mol^{-1}	1176 g mol^{-1}
M_{PX_z} =	1291 g mol^{-1}	1373 g mol^{-1}	1473 g mol^{-1}	1495 g mol^{-1}
$\bar{V}_{PX_z}$ =	0,2787 cm^{3}g^{-1}	0,2895 cm^{3}g^{-1}	0,3003 cm^{3}g^{-1}	0,3003 cm^{3}g^{-1}

$\bar{V}_{BX}$ beträgt jeweils 0,3088 cm^{3}g^{-1} $\quad \frac{\partial \ln \gamma_{BX}}{\partial m_{BX}}$ beträgt jeweils - 0,41005 kg mol^{-1}

Die von Souchay und Dubois (14) dargestellte Verbindung $Na_7(PV_{12}O_{36})$ konnte nicht reproduziert werden. Es läßt sich nur ein Komplexsalz mit 3 Natriumionen isolieren. Es ist daher nicht denkbar, daß in den in der Ultrazentrifuge vermessenen Lösungen, die den gleichen pH-Wert wie die Mutterlauge besitzen, aus der das Natriumsalz kristallisiert, weniger protonierte Komplexionen vorliegen. Aus diesem Grunde wird ein Komplex $Na_7(PV_{12}O_{36})$ von der Berechnung ausgeschlossen.
Bei der 13 fach aggregierten Purpureoverbindung soll das Salz mit der Formel $Na_3H_3(PV_{13}O_{38})$ diskutiert werden.
Der für die Ladungszahl z = 1 berechnete $(M_{app})_0$- Wert von 1295 g mol^{-1} dieses Salzes stimmt gut mit dem experimentell ermittelten Wert überein.

Die für z = 2 bzw. z = 3 berechneten $(M_{app})_0$ - Werte der hypothetischen Verbindungen $Na_3H_4(PV_{14}O_{41})$ bzw. $Na_4H_3(PV_{14}O_{41})$ würden auch die Existenz von 14 fach aggregierten Teilchen in den roten Komplexlösungen erklären. Die Messungen in der Ultrazentrifuge (vgl. Abb. 15) zeigen eindeutig, daß in den untersuchten Lösungen im Rahmen der Meßgenauigkeit nur ein einheitliches Polymerteilchen vorliegt. Um festzustellen, ob die in der Ultrazentrifuge untersuchten Lösungen identisch sind mit Lösungen des dargestellten Natriumsalzes $Na_3H_3(PV_{13}O_{38})$, werden folgende spektralphotometrischen Messungen mit dem Spektralphotometer DK 1 der Fa. Beckman durchgeführt: Es werden 2 auf verschiedene Weise dargestellte Purpureophosphorvanadatlösungen vermessen, die einerseits aus V_2O_5 mit überschüssiger NaH_2PO_4- Lösung, andererseits aus der isolierten Verbindung $3\,Na_2O \cdot 13\,V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 58\,H_2O$ und NaH_2PO_4- Lösung dargestellt werden. In beiden Vergleichslösungen ist die Vanadin(V)-Konzentration ($5{,}62 \cdot 10^{-3}$ Mole Vanadin-(V) auf 100 ml Lösung) und die NaH_2PO_4- Konzentration (7 Massenprozente) gleich. Bei Zugabe von verdünnter Natronlauge tritt in beiden Lösungen vollkommene Entfärbung auf; es ist kein Dekavanadat vorhanden. Die Vergleichslösung enthält ebenfalls 7 % NaH_2PO_4.

Die Vermessung beider Lösungen ergibt identische Absorptionskurven mit einem Wendepunkt bei 570 - 580 nm und eine Absorptionskante im Bereich von 430 - 700 nm (vgl. Abb. 17). Die Schichtdicke der Küvetten beträgt 0,2 cm. Es kann mit den zur Verfügung stehenden Mitteln kein Maximum festgestellt werden. Der gleiche Wendepunkt und der identische Verlauf der Absorptionskurven deuten darauf hin, daß die Lösungen der Verbindung $3\,Na_2O \cdot 13\,V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 58\,H_2O$ und der aus V_2O_5 und NaH_2PO_4 dargestellten Purpureoverbindung identisch sind.

Daraus läßt sich schließen, daß in den untersuchten roten Lösungen vorwiegend ein 13 fach aggregiertes Komplexion vorliegt.

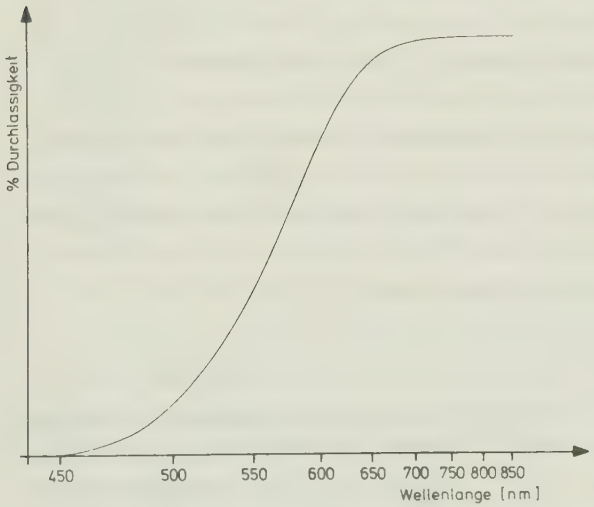


Abb. 17 : Absorptionskurve der Natriumpurpureoverbindung

4. Spektralphotometrische Untersuchungen

Ein Hilfsmittel zur Erkennung von Kondensations- und Komplexbildungsreaktionen ist die vergleichende Untersuchung der optischen Absorption im ultravioletten und sichtbaren Bereich des Spektrums. Zur Identifizierung können die Methode der kontinuierlichen Veränderungen (JOB - Methode) (42) und die Methode der molaren Verhältnisse (43) angewendet werden.

Zur Anwendung gelangt hier die Methode der molaren Verhältnisse. Zur Messung werden umkristallisiertes Natriummetavanadat und käufliches Natriumdihydrogenphosphat ($NaH_2PO_4 \cdot 2\,H_2O$, p.a.) verwendet. Bei der Methode der molaren Verhältnisse mißt man die Extinktion von Lösungen, die durch Mischen von Stammlösungen der komplexbildenden Komponenten A und B erhalten werden. Die Konzentration von A (oder B) wird konstant gehalten und die von B (oder A) wird jeweils verändert. Wird ein Komplex A_mB_n gebildet, der eine ausreichende Stabilität besitzt, so erhält man bei Auftragung der Extinktion der Mischlösungen gegen das Molverhältnis B/A eine Kurve, die an dem Punkt einen Knick aufweist, in dem das molare Verhältnis der Komponenten A und B in der Lösung demjenigen im Komplex entspricht.

Moulik, Gosh und Mullik (13) haben die Reaktion von freier Dekavanadinsäure und Phosphorsäure spektralphotometrisch untersucht und hierbei die Bildung eines roten Komplexes der Zusammensetzung $H\left[PO_2(VO_3)_2\right]$ und eines farblosen Komplexes der Zusammensetzung $H\left[V(HPO_4)_3\right]$ nachgewiesen. Beim Ansäuern von dihydrogenphosphathaltigen Metavanadatlösungen bilden sich ebenfalls tiefrote Lösungen. Da in sauren Vanadatlösungen gefärbte Polyvanadationen und monomere Vanadinylkationen im Gleichgewicht vorliegen, soll durch spektralphotometrische Messungen an phosphathaltigen, sauren Vanadatlösungen untersucht werden, welche Vanadinspezies mit Phosphationen zu den rot

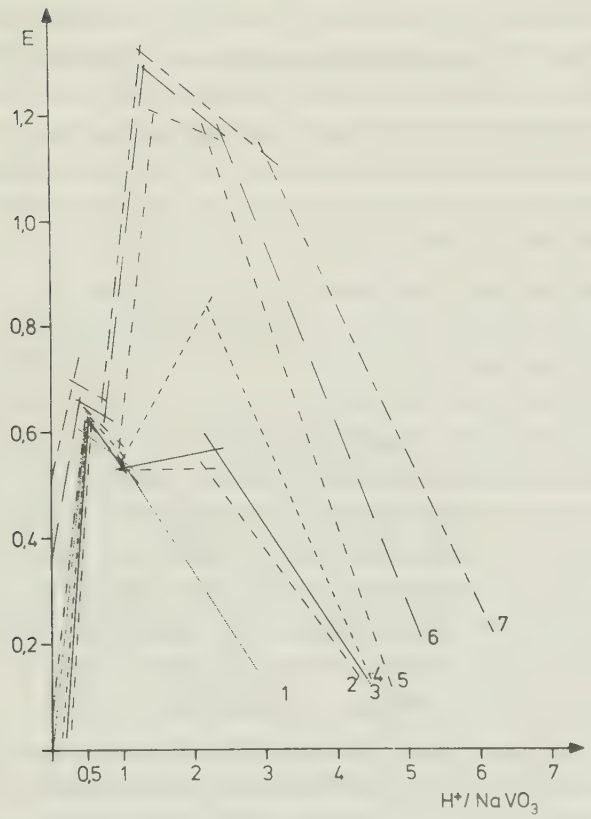


Abb. 18: Spektralphotometrische Titration
von 10 ml 0,033 m $NaVO_3$-Lösung

1) mit 0,1 n $HClO_4$

2) und 10 ml $1,67 \cdot 10^{-3}$ m NaH_2PO_4-Lsg. mit 0,1 n $HClO_4$

3) und 10 ml $3,33 \cdot 10^{-3}$ m NaH_2PO_4-Lsg. mit 0,1 n $HClO_4$

4) und 10 ml $6,7 \cdot 10^{-3}$ m NaH_2PO_4-Lsg. mit 0,1 n $HClO_4$

5) und 10 ml 0,033 m NaH_2PO_4-Lösung mit 0,1n $HClO_4$

6) und 10 ml 0,067 m NaH_2PO_4-Lösung mit 0,1n $HClO_4$

7) und 10 ml 0,167 m NaH_2PO_4-Lösung mit 0,1n $HClO_4$

(Lösungsvolumen: 50 ml, λ = 492 nm, Schichtdicke d.Küvette: 2cm)

gefärbten Phosphorvanadationen reagieren. Diese Messungen werden mit dem Photometer "Eppendorf" durchgeführt. Zur Auswahl der Wellenlänge, bei der am günstigsten gemessen werden kann, werden die Lösungen am DK 1 der Fa. Beckman vermessen. Die Bildung der Komplexteilchen ist zeitabhängig; aus diesem Grunde werden die einzelnen Lösungen in bestimmten Zeitabständen durchgemessen, bis die Einstellung des Gleichgewichts konstante Werte liefert, was in einigen Fällen bis zu 3 Wochen dauert.

Abb. 18 zeigt den Verlauf der spektralphotometrischen Titrationen von dihydrogenphosphathaltigen Metavanadatlösungen mit Perchlorsäure. Die Vielzahl der Schnittpunkte und die unterschiedliche Zeitdauer bis zur Gleichgewichtseinstellung in den verschieden konzentrierten Lösungen deuten darauf hin, daß in phosphathaltigen sauren Vanadatlösungen mehrere Gleichgewichte nebeneinander vorliegen. Aus diesem Grunde ist eine quantitative Auswertung dieser spektralphotometrischen Messung nicht möglich. Die Kurve 1 in der Abbildung 18 zeigt die Kondensationsreaktion des Metavanadats bei Zugabe von H^+- Ionen. Bei der Azidifikation 0,5 bildet sich das Dekavanadation $HV_{10}O_{28}^{5-}$; die Kurve zeigt hier ebenso einen Schnittpunkt wie bei der Azidifikation 1. Dieser Schnittpunkt zeigt die Bildung von $H_6V_{10}O_{28}$ an. Wird der Säuregrad größer als 1, so wird der Dekavanadatanteil im Gleichgewicht zugunsten der Vanadinyl-Ionen $(VO_2 \cdot aq)^+$ zurückgedrängt, die eine geringere Lichtabsorption als die Dekavanadationen besitzen. Ein Vergleich der Extinktionswerte der angesäuerten dihydrogenphosphathaltigen Lösungen mit den Werten der angesäuerten reinen Metavanadatlösungen zeigt, daß auch in den phosphathaltigen Lösungen zunächst Dekavanadationen gebildet werden. Die Schnittpunkte der Kurven 2, 3 und 4 (molare Verhältnisse in diesen Lösungen V : P wie 20 : 1, 10 : 1, 5 : 1) liegen bei $H^+/NaVO_3 = 0,5 : 1$; auch die Extinktionsunterschiede dieser vermessenen Lösungen sind in diesem Punkte gering. Die Kurven 5, 6 und 7 (molare Verhältnisse V/P = 1 : 1, 1 : 2, 1 : 5) besitzen einen ersten Schnittpunkt bei kleine-

ren Abszissenwerten als 0,5 , da in diesen Lösungen durch den Überschuß an Dihydrogenphosphationen mehr Protonen angeboten werden und bereits merklich eine Komplexbildung eingesetzt hat. Die Lösungen 6 und 7 sind in diesem Schnittpunkt bereits rötlich gefärbt, im Gegensatz zu den anderen Lösungen, die in dem 1. Schnittpunkt nur eine sehr schwach rötliche bis gelbe Färbung besitzen. Bei Zugabe von OH^-- Ionen tritt in allen Lösungen Gelbfärbung auf, die Dekavanadationen anzeigt. Ein Vergleich der Kurven 2 - 7 zeigt, daß mit steigender Phosphatkonzentration die Extinktionswerte im 1. Schnittpunkt zunehmen, äußerlich erkennbar an der zunehmenden Rotfärbung der Lösungen. Auch ein Überschuß von Phosphationen verhindert nicht die Kondensation von Tetravanadationen zu Dekavanadationen. Offenbar verläuft die Bildung der roten Komplexionen über Dekavanadationen. Ein anderer Reaktionsverlauf wird beim Ansäuern der Metavanadatlösungen in Gegenwart von überschüssigen Tartrationen (44) oder Sorbit (45,46) beobachtet. Anstelle der Dekavanadationen entstehen rot gefärbte Polyvanadatkomplexe, in denen der Aggregationsgrad 4 des Tetravanadats erhalten bleibt. Diese Komplexbildung verhindert also in saurer Lösung eine weitere Kondensation der Tetravanadationen zu Dekavanadationen.

Nach Erreichen des 1. Schnittpunktes in Abb. 18 bewirkt eine weitere H^+- Zugabe eine Verringerung der Extinktion, d.h. es entstehen u.a. weniger stark gefärbte Teilchen. Der 2. Schnittpunkt liegt bei den reinen Metavanadatlösungen und den phosphatärmeren Lösungen 2, 3 und 4 bei der Azidifikation 1, bei den phosphatreicheren Lösungen zwischen den Azidifikationen 0,7 und 0,9. Bei weiterer Zugabe von H^+ - Ionen beobachtet man, besonders bei den phosphatreichen Lösungen, einen starken Anstieg der Extinktion, äußerlich erkennbar an der zunehmenden Rotfärbung der Lösungen. Die Kurven 5, 6 und 7 haben zwischen den Azidifikationen 1,2 und 2,8 jeweils 2 Schnittpunkte; die in diesem Bereich vermessenen Lösungen dieser Kurven werden bei Zugabe von OH^- - Ionen sofort vollkommen entfärbt, während in den Lösungen mit Molverhältnissen

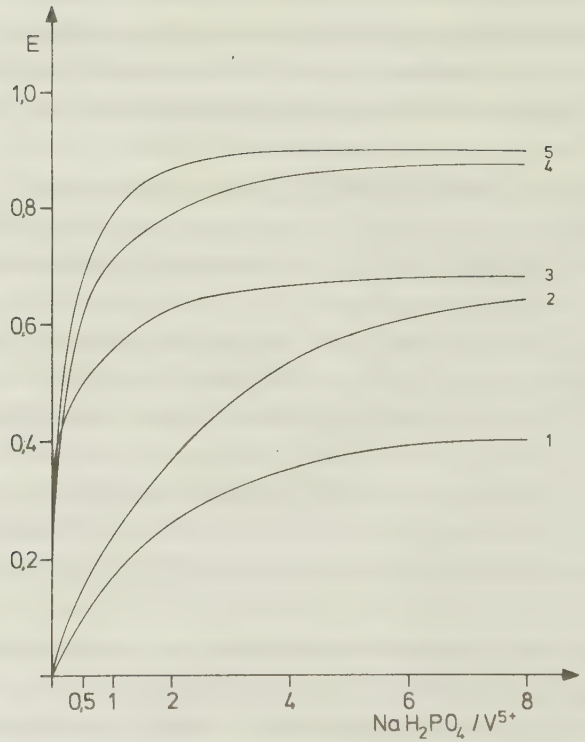


Abb. 19 : Spektralphotometrische Titration
von 10 ml 0,025 m $NaVO_3$-Lösung

1) mit 0,1 m NaH_2PO_4-Lösung

2) und 10 ml 0,1 n $HClO_4$ mit 0,1 m NaH_2PO_4-Lösung

3) und 10 ml 0,025 n $HClO_4$ mit 0,1 m NaH_2PO_4-Lösung

4) und 12,5 ml 0,05 n $HClO_4$ mit 0,1 m NaH_2PO_4-Lösung

5) und 5 ml 0,1 n $HClO_4$ mit 0,1 m NaH_2PO_4-Lösung

(Lösungsvolumen: 50 ml, λ = 492 nm, Schichtdicke d. Küvette: 2cm)

V : P 5 : 1 größere Dekavanadatmengen nachgewiesen werden. Zur Bildung der roten Komplexverbindung benötigt man also einen Überschuß von Phosphat. Bei weiterer Zugabe von Protonen zerfällt der rote Komplex und es bilden sich weniger stark absorbierende Teilchen, vermutlich Vanadinylkationen. Die Verringerung der Extinktion entspricht der Abnahme der Konzentration des roten Komplexteilchens.

Abb. 19 zeigt die spektralphotometrische Titration von reinen und angesäuerten Metavanadatlösungen mit NaH_2PO_4 - Lösungen.

Bei Zugabe von Dihydrogenphosphat zu den reinen Metavanadatlösungen bilden sich Dekavanadate. Die Bildung der tiefrot gefärbten Phosphorvanadatkomplexionen erfolgt nur in Gegenwart von Wasserstoffionen. Die Extinktionen der Lösungen nehmen mit steigendem Phosphatgehalt zu. Die Lösungen 4 und 5 mit den Azidifikationen 2 und 2,5 sind bei Phosphatüberschuß tiefrot gefärbt und werden durch Zugabe von verdünnter NaOH nahezu entfärbt. Die Lösungen 2 mit der Azidifikation 4 in Gegenwart von überschüssigem Phosphat werden auf Zusatz von OH^- nicht mehr sofort entfärbt, was bedeutet, daß in stärker saurer Lösung der rote Komplex unter teilweiser Bildung von Dekavanadationen zerstört wird.

III. Diskussion der Ergebnisse

Bei Zugabe von H^+ - Ionen zu konzentrierten Alkalimetavanadatlösungen bildet sich ein tiefrot gefärbtes Isopolyvanadation, das schon nach kurzer Zeit in das orange gefärbte Dekavanadation umgewandelt wird. Der Kondensationsgrad dieses instabilen roten Teilchens konnte bisher noch nicht eindeutig ermittelt werden. Jander und Jahr (10, 11, 47) haben dieses Polyvanadation aufgrund von Diffusionsmessungen an angesäuerten phosphathaltigen Metavanadatlösungen als Oktovanadat aufgefaßt, das durch die in Lösung befindlichen Phosphationen unter Komplexbildung stabilisiert werden soll. Der gebildete Purpureophosphorvanadinkomplex sollte demnach das Oktovanadat unverändert enthalten. Jander und Jahr (10, 11) haben auch mehrere Reihen von roten Phosphorvanadaten hergestellt, in welchen die molaren Verhältnisse von V : P Vielfache von acht sind, was anzuzeigen scheint, daß ein Oktovanadation der Grundkörper dieser Verbindungen ist. Souchay und Dubois (14) beschreiben die präparative Darstellung von roten Phosphorvanadaten, die immer ein V : P - Verhältnis von 12 : 1 aufweisen, und stellen die Existenz der von Jander und Jahr beschriebenen Verbindungen in Frage. Sie verweisen auf die Ähnlichkeit zwischen Phosphorvanadaten und Phosphorwolframaten bzw. Phosphormolybdaten, die einen Kondensationsgrad von 12 für diese Verbindungen wahrscheinlicher macht. Aufgrund von Absorptionsmessungen kamen Souchay und Dubois (14) zu der Auffassung, daß nur Vanadationen mit niedrigem Kondensationsgrad die roten Phosphorvanadationen momentan erzeugen können. Die unter denselben Aziditätsbedingungen -wie sie Phosphorvanadate bei ihrer Darstellung besitzen- gebildeten Dekavanadationen und das rote instabile Polyvanadation sollen nicht am Aufbau der roten Phosphorvanadinverbindung beteiligt sein; aus diesen beiden Vanadinspezies erfolgt im Gegenteil die Bildung des roten Phosphorvanadats nur sehr langsam.

Nach Glemser und Preisler (48) ist das beim Ansäuern von Vanadatlösungen entstehende, wenig beständige, tiefrote Isopolyvanadation dodekamer.

In der vorliegenden Arbeit konnte weder ein Oktovanadat noch ein Dodekavanadat als Bestandteil der Purpureokomplexe nachgewiesen werden.

Präparativ dargestellt wurden verschiedene Purpureoverbindungen mit V : P-Verhältnissen von 13:1 und 14:1. Die Prüfung mit verdünnter Natronlauge erbrachte keine oder nur sehr geringe Mengen Dekavanadat in diesen Verbindungen, so daß Verunreinigungseffekte ausgeschlossen werden können, d.h. die Existenz von Purpureoverbindungen mit anderen V : P - Verhältnissen läßt sich nicht bestätigen.

Zur Darstellung des Natrium- und des Ammoniumsalzes der Reihe mit dem V : P - Verhältnis von 13 : 1 erfolgt durch Umsetzung der entsprechenden Metavanadatlösungen mit Phosphorsäure und weiterer Zugabe von Mineralsäure. Aus den tiefroten Lösungen kristallisieren das Natriumsalz mit 3 Äquivalenten und das Ammoniumsalz mit 6 Äquivalenten Kation. Analoge Umsetzungen von Metavanadatlösungen des Kaliums, Rubidiums und Cäsiums führten dagegen nur zu teilweise mit Dekavanadat verunreinigten Produkten mit nicht reproduzierbaren Analysenverhältnissen. Bei doppelter Umsetzung von Lösungen des dargestellten Natriumsalzes mit RbCl- bzw CsCl - Lösung fallen rote Niederschläge des 13 : 1 - Komplexes mit 5 Äquivalenten Kation aus. Die entsprechende Umsetzung mit Tetra - n - butylammoniumbromid führt dagegen zur Ausfällung eines 14 : 1 - Komplexes mit 4 Äquivalenten Kation. Rubidium- und Cäsiumsalze der 14 : 1 - Reihe mit 7 Äquivalenten Kation werden durch doppelte Umsetzung von Lösungen des 13 : 1 - Salzes des Ammoniums mit den entsprechenden Chloriden erhalten. Es gelang nicht, ein reines Kaliumsalz der 13 : 1 - bzw. 14 : 1 - Reihe darzustellen; ausgehend von Lösungen des Natrium- oder

Ammoniumsalzes erhält man nach Zugabe von KCl- Lösung rotviolette, kristalline Niederschläge mit V : P - Verhältnissen zwischen 13 : 1 und 14 : 1. Die präparativen Untersuchungen zeigen, daß in den roten Komplexlösungen des Natriums bzw. des Ammoniums zumindest in geringen Mengen neben 13 : 1 - noch 14 : 1 - Phosphorvanadationen vorliegen müssen.

Die NMR - Untersuchung des über P_2O_5 getrockneten Natriumsalzes ergibt, daß die Verbindung neben Kristallwasser noch Hydroxidprotonen (Strukturwasser) enthält. Wie zuvor erwähnt, lassen sich diese Hydroxidprotonen durch weitere Alkalikationen ersetzen. Die Zusammensetzung der Alkalisalze der 13 : 1 - Reihe zeigt, daß diesen Salzen mindestens eine 6 - basige Heteropolysäure $H_6(PV_{13}O_{38})$ zugrunde liegen muß. Die dargestellten Salze dieser Reihe lassen sich daher formulieren als

$Na_3H_3(PV_{13}O_{38}) \cdot aq$, $Cs_5H(PV_{13}O_{38}) \cdot aq$,

$Rb_5H(PV_{13}O_{38}) \cdot aq$ und $(NH_4)_6(PV_{13}O_{38}) \cdot aq$.

Für die Salze der 14 : 1 - Reihe kommt als Mindestformulierung

$Cs_7(PV_{14}O_{41}) \cdot aq$, $Rb_7(PV_{14}O_{41}) \cdot aq$ und

$[N(C_4H_9)_4]_4H_3(PV_{14}O_{41}) \cdot aq$ in Frage.

Mit der Ultrazentrifuge werden Versuchslösungen der Natriumpur- pureoverbindung vermessen, um die Molmasse des in Lösung vorliegenden Heteropolyanions zu bestimmen. Die Auswertung der Ultrazentrifugenmessung zeigt eindeutig, daß in den roten Natriumkomplexsalzlösungen überwiegend ein einheitliches Teilchen vorliegt. Die Meßgenauigkeit und das Auswertverfahren lassen jedoch den Nachweis weiterer Teilchen in Lösung in sehr geringer Konzentration - etwa 1 - 2 %, bezogen auf die Gesamtkonzentration an Vanadin - nicht zu, obwohl aufgrund der präparativen Untersuchungen zumindest zwei Teilchen vorliegen sollten. Der experimentell ermittelte Wert für die scheinbare molare Masse der Natriumpur-

pureoverbindung beträgt (1281 $\pm$ 5) g mol^{-1}. Die Berechnung des Aggregationsgrades des Vanadins in der roten Natriumkomplexverbindung ist schwierig, da sowohl die Ladungszahl z als auch die molare Masse unbekannt sind. Okto- (10,11) und Dekavanadatkomplexe (12) können aber aufgrund dieser Messung mit Sicherheit, ein Dodekakomplex mit großer Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden. 13 : 1 - oder 14 : 1 - Komplexionen sind nach den Meßergebnissen und den Berechnungen möglich.

Spektralphotometrische Messungen an Lösungen der roten Natriumpurpureoverbindung, die -bei gleichen Phosphor- und Vanadinkonzentrationen- einerseits aus V_2O_5 und überschüssigem Natriumdihydrogenphosphat, andererseits aus der isolierten Verbindung $Na_3H_3(PV_{13}O_{38}) \cdot aq$ dargestellt wurden, deuten darauf hin, daß als Hauptbestandteil in der Lösung ein Komplex mit einem V : P - Verhältnis von 13 : 1 vorliegt. Es ist aber durchaus denkbar, daß ein weiteres Komplexteilchen mit einem V : P - Verhältnis von 14 : 1 - wenn auch nur in einer Konzentration, die mit der Ultrazentrifuge nicht nachweisbar ist - in den Lösungen existiert, da aus Lösungen der roten Natriumverbindung mit Tetra - n - butylammoniumbromid und aus Lösungen der roten Ammoniumverbindung mit Rubidium- und Cäsiumchlorid rote Salze mit einem P : V - Verhältnis 1 : 14 ausgefällt werden.

Versuche zur Darstellung der freien roten Heteropolysäure in Lösung durch Umsetzung von Lösungen des Natriumsalzes $Na_3H_3(PV_{13}O_{38}) \cdot aq$ mittels Kationenaustauscher hatten entgegen den Angaben von Ripan (16) keinen Erfolg; die resultierenden roten Lösungen enthalten größere Mengen Dekavanadinsäure.

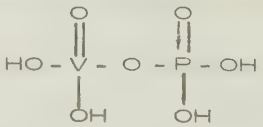
Die spektralphotometrischen Messungen von dihydrogenphosphathaltigen Metavanadatlösungen mit Perchlorsäure können nicht quantitativ gedeutet werden. Die Auswertung dieser Messungen zeigt einen anderen Reaktionsverlauf als den von Souchay und Dubois (14) angegebenen. Offenbar verläuft die Bildung der roten

Komplexionen über Dekavanadationen; auch im Überschuß verhindern die Phosphationen nicht die Kondensation der Tetravanadationen zu Dekavanadationen. Die Bildung der Purpureokomplexionen aus Metavanadat erfolgt nur in Gegenwart von H^+- Ionen und einem Überschuß von Phosphationen, die optimalen Bedingungen ihrer Bildung liegen bei einer Azidifikation von 1,2 und bei molaren Verhältnissen P : V $\geq$ 2 : 1.

Russische Autoren (18) fanden ebenfalls bei potentiometrischen Titrationen von Natrium- und Kaliummetavanadat mit Säuren in Gegenwart von Phosphationen, daß in diesen Lösungen zunächst bei dem Verhältnis $H^+ : VO_3^-$ = 0,5 Dekavanadat gebildet wird und erst mit steigender Azidifikation die roten Komplexionen entstehen.

In stark sauren, z.B. perchlorsauren Vanadat(V)-Lösungen liegt das Vanadin in kationischer Form als aquotisiertes monomeres Vanadinylion $(VO_2 \cdot aq)^+$ vor. Sehr zweifelhaft ist es, ob kristallisierte Verbindungen existieren, in denen dieses Kation vorliegt. Zahlreiche Autoren (7, 10, 11, 14, 20) fassen die seit langem bekannten Luteoverbindungen als Oxovanadinphosphate auf: als $VO_2(H_2PO_4) \cdot aq$, $MeVO_2(HPO_4) \cdot aq$ und $Me(VO_2)_2PO_4 \cdot aq$. Da der basische Charakter des Vanadinylkations nur sehr schwach ausgeprägt ist, kann die Richtigkeit dieses Strukturvorschlages angezweifelt werden.

Die alkalifreie Verbindung $P_2O_5 \cdot V_2O_5 \cdot 4\,H_2O$ könnte aber die Struktur einer gemischten "Pyrovanadatophosphorsäure", wie sie von Seifer und Tananajew (22) vorgeschlagen wurde, besitzen:



Diese Verbindung wurde von Ladwig und Thilo (26, 27) als ein eindimensional quellfähiges Hydrat mit Schichtstruktur identifiziert, das

aus $(VPO_5)_\infty$ - Schichten besteht und zwischen denen sich molekulares, zeolithartig gebundenes Wasser befindet.

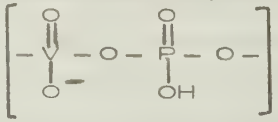
Jahr, Fuchs und Skurnia (28, 29) führten eine Phosphatolyse des Orthovanadinsäure - tert - butylesters durch. Sie stellten durch Umsetzung dieses Esters mit Phosphorsäure in organischen Lösungsmitteln Phosphor und Vanadin enthaltende, gelbe Verbindungen dar. Diese Reaktionsprodukte wiesen in einem bestimmten Lösungsmittel das gleiche Atomverhältnis V : P auf, wenn zwei oder mehr Mole Phosphorsäure pro Mol Ester eingesetzt wurden. Bei Zugabe von Phosphorsäure in einem wasserhaltigen organischen Lösungsmittel zu der Esterlösung wurde eine tiefe Rotfärbung beobachtet. Aus dieser roten Lösung schieden sich nach einiger Zeit gelbe Kristalle ab; in der wasserfreien Lösung bildeten sich dagegen sofort gelbe Kristalle, und es wurde nur an der Eintropfstelle eine schwache Rotfärbung beobachtet. Die in Gegenwart von Wasser ausgefällten Produkte haben ein größeres V : P - Verhältnis. Die Autoren diskutieren die gelben Reaktionsprodukte als Polyvanadatophosphorsäuren bzw. deren Alkylderivate mit alternierenden P-O-V - Bindungen und vermutlich kettenförmiger Struktur. Die bei der Umsetzung in wasserhaltigen organischen Lösungsmitteln auftretende Rotfärbung wurde auch in vorliegender Arbeit bei der Darstellung der alkalifreien wie auch der alkalihaltigen Verbindungen in wäßrigem Medium beobachtet.

Beim Versetzen von Metavanadatlösungen mit überschüssiger Phosphorsäure entstehen tiefrot gefärbte Lösungen, aus denen nach längerem Stehen oder beim Erhitzen nach kurzer Zeit gelbe Niederschläge ausfallen, wobei Entfärbung der Lösung eintritt. Auf diesem Wege lassen sich gelbe Vanadatophosphate $Me^{I}_2O \cdot 2V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot aq$ des Kaliums, Ammoniums und erstmals des Rubidiums gewinnen. Eine reine Cäsiumverbindung konnte nicht dargestellt werden; das Reaktionsprodukt ist orangefarben und besitzt keine reproduzierbare Zusammensetzung. Aus der tiefroten phosphorsauren Natrium-

metavanadatlösung fällt auch nach längerem Erhitzen keine gelbe Verbindung aus. Kernresonanzuntersuchungen zeigen, daß die Verbindungen der Reihe $Me^{I}_2O \cdot 2\,V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot aq$ ausschließlich Kristallwasser enthalten. Beim Trocknen über P_2O_5 wird das gesamte Kristallwasser abgegeben.

Seit langem bekannt ist eine gelbe Ammoniumverbindung $(NH_4)_2O \cdot V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot aq$, die aus dihydrogenphosphat- und phosphorsäurehaltigen Ammoniummetavanadatlösungen kristallisiert. Versuche, nach diesem Verfahren entsprechende Salze anderer Alkalien darzustellen, hatten keinen Erfolg. Die Alkaliverbindungen der Reihe $Me^{I}_2O \cdot V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot aq$, mit Ausnahme der Natriumverbindung, lassen sich nach einem neuen Verfahren durch Umsetzung von V_2O_5 mit überschüssigen Alkalidihydrogenphosphatlösungen in der Siedehitze darstellen. Aus den größtenteils tiefroten Lösungen scheiden sich die gelben Verbindungen als Monohydrate rasch ab. NMR - Messungen zeigen eindeutig, daß das Wasser ausschließlich als Strukturwasser (OH-Gruppen) vorliegt.

Die gelben Vanadatophosphate der Reihen $Me^{I}_2O \cdot 2\,V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot aq$ und $Me^{I}_2O \cdot V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot aq$ werden von Wasser nur sehr langsam gelöst unter gleichzeitiger hydrolytischer Zersetzung und Rotfärbung der Lösung. Das Lösungsverhalten und die Bildung der Verbindungen in der Hitze deuten auf das Vorliegen von polymeren Verbindungen. Die wasserfreien Verbindungen der Reihe $Me^{I}_2O \cdot 2\,V_2O_5 \cdot P_2O_5$ lassen sich als $Me^{I}PV_2O_8$ formulieren und zeigen eine formale Analogie mit den Trivanadaten $Me^{I}V_3O_8$, die in einer hochmolekularen Schichtstruktur kristallisieren. Die Verbindungen $Me^{I}_2O \cdot V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot H_2O$ lassen sich als $Me^{I}HPVO_6$ formulieren. Als Baustein dieser polymeren Verbindungen läßt sich die Grppierung



angeben. Die OH-Gruppe pro Formeleinheit wird dem Phosphatrest zugeordnet, da die 3. Stufe der Phosphorsäure erst im stark alkalischen Gebiet proto-

lysiert, die Verbindungen jedoch aus saurer Lösung erhalten werden. Der polymere Charakter der gelben Vanadatophosphate gestattet es nicht, diese Verbindungen weiterhin als echte Salze der Phosphorsäure aufzufassen.

Eine freie Vanadatophosphorsäure, die sich von den Salzen der Reihe $Me^{I}_2O \cdot V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot H_2O$ ableitet, konnte nicht dargestellt werden. Beim starken Ansäuern einer dihydrogenphosphathaltigen Natriummetavanadatlösung mit Salpetersäure kristallisiert aus der tiefroten Lösung nach längerem Stehen eine gelbe Verbindung $V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 4\,H_2O$. NMR - Messungen zeigen, daß ausschließlich Kristallwasser vorliegt, d.h. auch auf diesem Wege wird keine freie Säure erhalten. Diese Verbindung ist aufgrund des Bindungszustandes des Wassers und der IR - Spektren identisch mit der Verbindung gleicher Zusammensetzung, die bei der Reaktion von V_2O_5 mit H_3PO_4 in der Siedehitze erhalten wird und die von Ladwig und Thilo (26, 27) als die Verbindung $(VPO_5)_\infty \cdot (2\ H_2O)_\infty$ mit Schichtstruktur erkannt wurde.

Hinweise für die Existenz von gelben Vanadatophosphationen in Lösung liegen bisher nicht vor; offenbar existieren die gelben polymeren Verbindungen im Gegensatz zu den Purpureoverbindungen nur im kristallisierten Zustand. Sie entstehen aus den tiefroten Lösungen der Purpureoverbindungen, besonders leicht in der Hitze, und werden von Wasser teilweise wieder zersetzt unter Bildung von Purpureoverbindungen.

IV. Zusammenfassung

Bei der präparativen Darstellung der phosphorarmen, roten sog. Purpureoverbindungen werden Salze mit einem P : V - Verhältnis von 1 : 13 und 1 : 14 isoliert; Salze mit einem P : V - Verhältnis von 1 : 12 konnten bei Nacharbeit der Literaturangaben nicht erhalten werden.

Es wurden folgende Verbindungen dargestellt und untersucht:

$3\,Na_2O \cdot 13\,V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot aq$

$5\,Rb_2O \cdot 13\,V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 27\,H_2O$

$5\,Cs_2O \cdot 13\,V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 10\,H_2O$

$6\,(NH_4)_2O \cdot 13\,V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 16{,}5\,H_2O$

und:

$4\left[(C_4H_9)_4N\right]_2O \cdot 14\,V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 10\,H_2O$

$7\,Rb_2O \cdot 14\,V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 31\,H_2O$

$7\,Cs_2O \cdot 14\,V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 12\,H_2O$

Eine NMR - Untersuchung der roten, über P_2O_5 getrockneten Natriumverbindung zeigt, daß sowohl Kristallwasser als auch Hydroxidgruppen vorliegen. Die IR - Spektren der Purpureoverbindungen mit den V : P - Verhältnissen 13 : 1 und 14 : 1 stimmen in ihrem Gesamtbild nahezu überein - mit Ausnahme der N-H-Banden der Ammoniumverbindung und des Spektrums des Tetra-n-butylammoniumsalzes.

Molmassebestimmungen mit der Ultrazentrifuge an Lösungen der Natriumpurpureoverbindung ergeben, daß in diesen Lösungen vorwiegend ein einheitliches Teilchen mit der scheinbaren molaren Masse von $(1281 \pm 5)\ g\ mol^{-1}$ existiert. Vermutlich handelt es sich hierbei um ein 13 : 1 - Purpureokomplexion. Komplexionen mit dem V : P - Verhältnis von 12 : 1, die bisher in der Literatur diskutiert wurden, konnten auch in Lösung nicht festgestellt werden.

Die alkalifreie Luteoverbindung $V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 4\,H_2O$ wurde nach bekannten Verfahren dargestellt. NMR - Messungen bei 90 °K lassen keinen Zweifel daran, daß in dieser Verbindung nur Kristallwassermolekel vorliegen, d.h. es liegt keine Heteropolysäure vor.

Zur Untersuchung des Bindungszustandes des Wassers in den Luteoverbindungen der Reihe $Me^{i}_2O \cdot 2\,V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot aq$ wurden bereits bekannte Salze nochmals reproduziert; erstmals wird die Rubidiumverbindung hergestellt.
Die Verbindungen besitzen die folgende Zusammensetzung:

$$K_2O \cdot 2\,V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 6\,H_2O$$

$$Rb_2O \cdot 2\,V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 6\,H_2O$$

$$(NH_4)_2O \cdot 2\,V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 4\,H_2O$$

Mit Hilfe der NMR - Spektren wird bewiesen, daß in der Kalium- und der Rubidiumverbindung das Wasser nur als Kristallwasser vorliegt. Es ist leicht möglich, diese Verbindungen über P_2O_5 im Vakuum vollkommen zu entwässern.

Es wird ein neuer Weg zur Darstellung der Luteoverbindungen der Reihe $Me^{I}_2O \cdot V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot aq$ gefunden. Vanadin(V)-oxid wird mit überschüssiger Alkalidihydrogenphosphatlösung in der Hitze umgesetzt, wobei aus roten Lösungen die gelben Verbindungen der Zusammensetzung $Me^{I}_2O \cdot V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot H_2O$ ausfallen. Mit Hilfe von NMR - Messungen bei 90 °K wird festgestellt, daß in diesen Verbindungen nur Strukturwasser vorliegt.

Gelbe Natriumverbindungen der beiden Luteoreihen konnten nicht dargestellt werden.

V. Literatur

1) J.J.Berzelius:
Lehrbuch der Chemie, V.Auflage, Bd.3, 1057

2) W.Gibbs:
Proc. Am. Acad. 21, 50 (1885/1886)

3) W.Gibbs:
Am. Chem. J. 7, 209/238 (1885/1886)

4) W.Gibbs u. A.Ditte:
J. B. v. Liebig und Kopp (1885) 527
(1886) 457/61

5) A.Ditte:
Compt. Rend. 102, 757, 1019, 1105 (1886)

6) M.Szamatolski:
Diss.1890, Friedrich-Wilhelms-Universität, Berlin

7) C.Friedheim u. M.Szamatolski:
Ber. der deutschen chem. Gesellsch. 23, 1530 (1890)

8) A.Rosenheim u. M.Pieck:
Z. anorg. allg. Chemie 98, 223/40 (1916)

9) C.Friedheim:
Z. anorg. Chemie 5, 437/465 (1894)

10) G.Jander u. K.F.Jahr:
Kolloid-Beihefte 41, Heft 8-10, 324/335 (1935)

11) G.Jander, K.F.Jahr u. H.Witzmann:
Z. anorg. allg. Chemie 217, 65 (1934)

12) R.U.Russel, J.E.Salmon u. H.R.Tietze:
J.Chem. Soc. 1961, 3211/3214

13) S.P.Moulik, B.N.Gosh u. D.K.Mullik:
J. Indian Chem. Soc. 40, 743/9 (1963)

14) P.Souchay u. S.Dubois:
Ann. Chim. 3, 88 (1948)

15) R.Ripan, V.Cordis u. A.Botar:
Revue Roumaine de Chimie 16, 11 , 1717 (1971)

16) R.Ripan u. V.Cordis:
Revue Roumaine de Chimie 15, 559 (1970)

17) R.Ripan, A.Duca u. V.Cordis:
Revue Roumaine de Chimie 12, 375 (1967)

18) A.B.Bekturov u. A.K.Il'jasova:
"Zur Untersuchung von Phosphor-Vanadin-Heteropolyverbindungen" in:
Trudy instituta chimiceskych nauk, Akademija Nauk Kazachskoj SSR, Bd. 10, 130 (1964)

19) C.M.Flynn u. M.T.Pope:
J. Am. Chem. Soc. 92, 85 (1970)

20) C.Friedheim u. W.Schmitz-Dumont:
Ber. der deutschen chem. Gesellsch. 23, 2600 (1890)

21) A.Rosenheim u. K.H.Yang:
Z. anorg. allg. Chem. 129, 181 (1923)

22) G.B.Seifer u. L.V.Tananajew:
Zhur. Neorg. Khim. 8, 1011 (1963)
C.A. 59, 1254 (1963)

23) S.Ohashi u. T.Matsumara:
Bull. chem. Soc. Japan 35, 501 (1962)

24) J.Grunze u. E.Thilo:
Z. anorg. allg. Chemie 331, 102 (1964)

25) E.Thilo u. L.Kolditz:
Z. anorg. allg. Chemie 278, 122 (1955)

26) G.Ladwig u. E.Thilo:
Z.Chem. 4, 350 (1964)

27) G.Ladwig:
Z. anorg. allg. Chemie 338, 266 (1965)

28) U. Skurnia:
Dissertation, Freie Universität Berlin (1964)

29) K.F.Jahr, J.Fuchs u. U.Skurnia:
Chem. Ber. 98, 3600 (1965)

30) K.F.Jahr u. F.Preuss:
Chem. Ber. 99, 1602 (1966)

31) H.Gobrecht u. G.Heinson:
Z. Phys. 147, 351 (1957)

32) E.Blasius u.G.Wittwer, in:
"Neuere maßanalytische Verfahren", herausgegeben von G.Jander, "Die chemische Analyse" Band 33
S. 272 f.,Verlag Ferdinand Enke, Stuttgart (1956)

33) J.Knop u. O.Kubelková-Knopová:
Z. f. analyt. Chem. 122, 183 (1941)

34) K.Sporek u. A.F.Williams:
Analyst 80, 347, (1955)

35) H.Lux:
Praktikum der quantitativen anorganischen Analyse
S. 63 - 65, 71
Verlag J.F.Bergmann, München (1970)

36) J.H.van Vleck:
Phys. Rev. 74, 1168 (1948)

37) K.Wegener:
Habilitation, Freie Universität Berlin (1969)

38) S.Johnson, K.A.Kraus u. G.Scatchard:
J. Phys. Chem. 58, 1034 (1954)

39) T.Svedberg:
Handbuch der Kolloidwissenschaft, Die Ultrazentrifuge; Dresden, Leipzig (1940)

40) S.Johnson, K.A.Kraus u. R.W.Holmberg:
J. Am. Chem. Soc. 78, 26 (1956)

41) H.-P.Stock, B.Plewinski, A.Quade u. D.Leopold:
Anorg. Inst. der Freien Universität Berlin,
Veröffentlichung in Vorbereitung

42) P.Job:
Ann. Chimie 9, 113 (1928)

43) J.H.Yoe u. A.L.Jones:
Ind. Engng. Chem. anal. Edit. 16, 111 (1944)

44) K.F.Jahr, F.Preuss u. L.Rosenhahn:
J. inorg. nucl. Chem. 31, 297 (1969)

45) F.Preuss u. L.Rosenhahn:
J. inorg. nucl. Chem. 34, 1691 (1972)

46) J.Simon:
Z. Naturf. 25b, 802 (1970)

47) G.Jander u. K.F.Jahr:
Z. anorg. allg. Chemie 212, 9 (1933)

48) O.Glemser u. E.Preisler:
Z. anorg. allg. Chemie 303, 303 (1960)

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin unter Leitung der Herren Prof. Dr. K. F. Jahr (†), Prof. Dr. J. Fuchs und Prof. Dr. F. Preuss durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. K. F. Jahr (†) möchte ich für die Stellung des Themas und für die Unterstützung dieser Arbeit danken.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. F. Preuss für seine stets bereitwillige Hilfe und für viele wertvolle Anregungen und Diskussionen.

Mein Dank gebührt nicht weniger auch Herrn Prof. Dr. J. Fuchs für sein oft bewiesenes sehr nützliches Interesse.

Außerdem danke ich auch Herrn Dr. B. Plewinsky und Herrn D. Leopold für ihre tatkräftige Unterstützung bei der Durchführung der Molmassebestimmung mit der Ultrazentrifuge.

Lebenslauf

Am 11. Juli 1939 wurde ich als Sohn des Polizeibeamten Peter Schug und seiner Ehefrau Anna, geb. Obeloer in Oberhausen/Rhld geboren. Im April 1946 wurde ich eingeschult und besuchte ab Ostern 1950 das Städtisch-Naturwissenschaftliche Gymnasium in Oberhausen.

Am 4. März 1959 bestand ich die Reifeprüfung und begann im Sommersemester 1959 mit dem Studium der Naturwissenschaften an der Universität des Saarlandes in Saarbrücken. Zu Beginn des Sommersemesters 1963 legte ich dort die Diplomvorprüfung in Chemie ab und setzte im Sommersemester 1963 mein Chemiestudium an der Freien Universität Berlin fort.

Am 15. Dezember 1967 bestand ich den mündlichen Teil der Diplomprüfung in Chemie und fertigte anschließend meine Diplomarbeit " Über die Darstellung von Vanadin-dioxo-monocarboxylaten " im Institut für Anorganische Chemie unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. K. F. Jahr an. Im Januar 1969 begann ich mit den Arbeiten für die vorliegende Dissertation.

Seit dem 1. Januar 1969 bin ich am Institut für Anorganische Chemie der FU als wissenschaftlicher Hilfsassistent und seit April 1970 als planmäßiger wissenschaftlicher Assistent tätig.

B. Ladewig - Dissertationsdruck - 1 Berlin 12 - Pestalozzistraße 106
Tel.: 3 12 88 85 - 3 13 81 98